



LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS

541.05

ZE

v.27

REMOTE STORAGE

~~UNIVERSITY OF ILLINOIS~~

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker

herausgegeben von

PROF. DR. WOLFGANG OSTWALD

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

BAND XXVII
(1920 zweites Semester)
mit 85 Figuren im Text



DRESDEN u. LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1920

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY-CHEMISTRY

541.05
ZE
v. 27

REMOTE STORAGE

UNIVERSITY OF MINNESOTA
LIBRARY-CHMISTRIE

INHALTS-VERZEICHNIS

Ein genaues Autoren- und Sachregister vom XXVII. Band befindet sich am Schluß des XXVIII. Bandes

Heft 1 (Juli 1920)

W. R. Heß (Zürich), Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme (mit 8 Abb.)	1
A. Bethe (Frankfurt a. M.), Ladung und Umladung organischer Farbstoffe (mit 6 Abb.)	11
G. Börjeson (Upsala), „Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide	18
F. Sekera (Wien), Periodische Niederschlagsbildung und Elektrolytfällung (mit 1 Abb.)	28
R. Haller (Großenhain), Weitere Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen, III.	30
H. Lüers (München), und Wo. Ostwald (Leipzig), Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes, V. Die kolloide Quellung des Weizenklebers	34
A. Steigmann (Göttingen), Ueber einen neuen Ueberführungsapparat (mit 1 Abb.)	37
Referate:	
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	38
Arbeiten technischen Inhalts	40
Bücherbesprechungen	47
Notizen	48

Heft 2 (August 1920)

E. Abderhalden und A. Fodor (Halle a. S.), Studien über die Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle. Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und gelöstem Zustand, I.	49
A. Fodor (Halle a. S.), Studien über den Kolloidzustand der Proteine im Hefeauszug. I. Hefesaftprotein in alkalischer Lösung. Beziehungen zu biologischen Vorgängen (mit 5 Abb.)	58
G. Weißenberger (Pitten, Nied.-Oest., Sonnwendhof), Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Kolloide	69

Wo. Ostwald und P. Wolski (Leipzig), Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses, I. (mit 8 Abb.)	78
Referate:	
Arbeiten technischen Inhalts	92
Bücherbesprechungen	95
Neue Patente	96
Notizen	96

Heft 3 (September 1920)

P. Walden (Rostock), Ueber den Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze in nichtwässrigen Lösungen. Ein Beitrag zur Kolloidchemie	97
A. Langhans (Siegburg), Der Böschungswinkel — eine neue physikalische Konstante (mit 19 Abb.)	101
H. Lüers (München), Der zeitliche Verlauf des Kongorubin-Farbenumschlags unter dem Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden (mit 7 Abb.)	123
A. Einstein (Berlin), Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Heß „Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme“	137
Referate:	
Arbeiten technischen Inhalts	137
Bücherbesprechungen	140
Patentbesprechungen	144
Neue Patente	144
Notizen	144

Heft 4 (Oktober 1920)

F. Sekera (Wien), Kolloidchemie und Radiumforschung	145
W. R. Hess (Zürich), Die innere Reibung gelatinierender Lösungen (mit 3 Abb.)	154
E. Hatschek (London), Die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen	163
F. Rettig (Berlin), Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen und ihr Verhalten bei der Umwandlung der Gelatine (mit 2 Abb.)	165
F.-V. v. Hahn (Leipzig), Ueber Farbumschläge bei der Flockung von Sulfidhydrosolen	172

J. Voigt (Göttingen), Zur Frage der Protoplasmaaktivierung	175
H. Lüers (München), Die Kolloidprobe im Liquor cerebrospinalis im allgemeinen und die Verwendbarkeit des Kongorubins für diesen Zweck im besonderen	177
H. Wolff (Berlin), Die Polymerisation der Oele	183
R. Haller (Großenhain), Das färberische Verhalten des Kongorubins	188
L. Reiner (Frankfurt a. M.), Zur Theorie des Gerbungsvorganges verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd	195
Referate:	
Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	197
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	198
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	201
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	201
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	203
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	204
Arbeiten technischen Inhalts	205
Bücherbesprechungen	206
Patentbesprechungen	206
Neue Patente	208
Notizen	208

Heft 5 (November 1920)

H. Wislicenus (Tharandt), Die Kolloidchemie des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Entstehung (mit 5 Abb.)	209
R. Auerbach (Probstdeuben b. Leipzig), Ueber Polychromie des kolloiden Schwefels (mit 2 Abb.)	223
E. Hatschek (London), Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen (mit 3 Abb.)	225
H. Bechhold (Frankfurt a. M.), Ein Kapillarphänomen	229
H. v. Zehmen (Tharandt), Quellungserscheinungen an der Fasertonerde	233
H. Kleinmann (Berlin), Ueber ein neues Nephelometer und die Prinzipien nephelometrischer Messungen (mit 2 Abb.)	236
A. Fodor (Halle), Kolloidchemische Grundlagen der Fermentkinetik (mit 2 Abb.)	242
A. Steigmann (Heilbronn), Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydrosulfit, I.	249

R. Emslander (Eichstätt), Eine oligodynamische Metallwirkung in der Natur (mit 2 Abb.)	254
R. Keller (Prag), Die Bestimmung der Kolloidladung (Bemerkungen zur Arbeit Bethe's)	255

Referate:

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik	258
Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie	258
Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie	259
Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse	260
Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie	260
Arbeiten über Biochemie und Physiologie	261
Arbeiten über Medizin und Pharmakologie	261
Arbeiten technischen Inhalts	262
Bücherbesprechungen	270
Neue Patente	272
Notizen	272

Heft 6 (Dezember 1920)

H. Lüers u. M. Schneider (München), Zur Viskositätskonzentrationsfunktion polydispenser Systeme (mit 1 Abb.)	273
R. Doerr (Basel), Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper	277
S. M. Neuschloß (Budapest), Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung (mit 6 Abb.)	292
H. Handovsky und A. Weil (Halle), Die Quellung von Kolloidgemischen, I. (mit 2 Abb.)	306
F. Kirchhof (Wimpassing, Oesterreich), Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten (vorläufige Mitteilung)	311
E. Knaffl-Lenz (Wien), Ueber eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern	315
E. Fonrobert (Wiesbaden), Der Kautschuk im Jahre 1919 (Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1919)	316
Literaturübersicht	326
Referate:	
Arbeiten technischen Inhalts	333
Bücherbesprechungen	335
Patentbesprechungen	336
Notizen	336

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 40. —

Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme.

Von W. R. Heß.

(Eingegangen am 30. März 1920.)

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Zürich. Vorsteher: Prof. W. R. Heß.)

Den sehr zahlreichen empirischen Untersuchungen über die Viskosität heterogener Systeme stehen nur sehr wenige Arbeiten gegenüber, welche das Thema theoretisch behandeln.

Eine erste Publikation stammt von Einstein¹⁾, welcher Autor auf Grund seiner theoretischen Ableitungen zu folgendem Resultat kommt: „Werden in einer Flüssigkeit sehr kleine starre Kügelchen suspendiert, so wächst dadurch der Koeffizient der inneren Reibung um einen Bruchteil, der gleich ist dem Gesamtvolumen der in der Volumeinheit suspendierten Kugeln, vorausgesetzt, daß dieses Gesamtvolumen sehr klein ist.“

Der Inhalt dieses Satzes entspricht der Formel $K^* = K(1 + \varphi)$, wobei K^* die Viskosität des Systems, K diejenige des Dispersionsmittels und φ der von den Kugeln eingenommene Bruchteil des Volumens bedeutet. Wesentlich ist die Einschränkung, welche der Anwendung dieser Formel durch die Voraussetzung auferlegt ist, daß der mittlere Abstand benachbarter Kugeln sehr groß sei gegenüber dem Radius der Kugeln.

Weitere Arbeiten über dieses Thema stammen von Hatschek²⁾. Eine Zusammenfassung und Ergänzung fanden seine zwei Arbeiten in einem Vortrag in der Faraday Society³⁾. Zunächst

stellt auch Hatschek die Viskosität einer Suspension als lineare Funktion des Volums der Dispersionsphase dar, indem er auf Grund seiner theoretischen Ueberlegung die Formel entwickelt: $\eta^I = \eta(1 + 4.5f)$. η^I bedeutet dabei die Viskosität der Suspension, η ist die Viskosität des Dispersionsmittels; mit f ist das Verhältnis Totalvolumen der Partikel: Totalvolumen des Systems bezeichnet.

In keiner der angeführten Formeln figuriert die Teilchengröße, so daß diese für die Viskosität des Systems als nicht mitbestimmend erscheint. Die Interpretation von experimentellen Versuchsserien anderer Autoren (Sven Odén) lassen Hatschek die Diskrepanz zwischen Theorie und tatsächlichem Befund erkennen. Einen möglichen Grund für die Abweichung sieht Hatschek darin, daß im dispergierten Zustand die Dichte einer Substanz verändert sein kann, so daß der Berechnung des Volumens der Partikel aus dessen Gesamtgewicht ein Fehler anhaften würde. Ferner wird von Hatschek darauf hingewiesen, daß die korpuskulären Elemente ev. von einer Adsorptionshülle umgeben sind, welche Veranlassung für eine Erhöhung des Viskositätswertes gebe. Hatschek unterwirft sodann solche zweiphasische Systeme einer besonderen Behandlung, bei denen die disperse Phase — als Flüssigkeit angenommen — einen beträchtlichen Teil, wenigstens die Hälfte — meistens erheblich mehr — des Totalvolumens einnimmt. Für die dabei obwaltenden Verhältnisse wird er zu der Formel geführt:

$$\eta = \frac{\sqrt[3]{A}}{\sqrt[3]{A} - 1}$$

¹⁾ A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Molekulardimensionen. Vgl. unter II. Berechnung des Reibungskoeffizienten einer Flüssigkeit, in welcher sehr kleine Kugeln in regelloser Verteilung suspendiert sind (Ann. d. Phys. [IV] 19, 297, 1906).

²⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 7, 301 (1910); 8, 34 (1911).

³⁾ E. Hatschek, The General Theory of Viscosity of Two-Phase Systems; Transactions of the Faraday Society 9, 80.

η bedeutet in diesem Falle die Viskosität des zweiphasischen Systems. Die Viskosität des Dispersionsmittels ist gleich 1 gesetzt. Mit A ist das Verhältnis bezeichnet

$$\frac{\text{Volum des Systems}}{\text{Volum der dispersen Phase.}}$$

Die kurvenmäßige Darstellung der angeführten Relation zeigt offenkundig Aehnlichkeit zu der aus den empirischen Werten konstruierten Kurve. Anstelle der Geraden, welche die Beziehung zwischen η der Suspensionen und Volum der dispersen Phase nach der Einstein'schen, auch nach der ersten Formel Hatschek's kennzeichnet, tritt eine Kurve mit zunehmender Steilheit. Im Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten erkennt Hatschek eine befriedigende Uebereinstimmung innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen. Hatschek legt Gewicht darauf, daß der Vergleichswert der experimentellen Daten von der Messungsmethode wesentlich abhängig sei. Vielleicht liege speziell in der Anwendung der Transpirations-Viskosimetrie eine prinzipielle Störungsursache, so daß es dringend geboten sei, bei heterogenen Systemen andere Methoden anzuwenden.

An die Einstein'sche Formel anknüpfend, hat dann Büchner⁴⁾ experimentelle Untersuchungen über die Viskosität kolloider Lösungen angestellt, in der Absicht, die konkrete Anwendbarkeit der Formel zugrunde liegenden Vorstellungen zu prüfen. Als Resultat konstatierte er ein erhebliches Auseinanderweichen zwischen Theorie und Experiment, und zwar in dem Sinne, daß die gemessenen Werte höher sind. Die Annahme einer von den suspendierten Partikeln adsorbierten Flüssigkeitsschicht erscheint Büchner geeignet, die Erklärung für die Abweichung zu geben.

Ich selbst wurde mit der hier behandelten Frage dadurch in Berührung gebracht, daß mich der konkrete Fall interessierte, ob sich der experimentell erwiesene sehr markant hervortretende Einfluß der roten Blutkörperchen auf die Viskosität des Blutes theoretisch ableiten lasse. Im Anschluß an Arbeiten, welche unter meiner Leitung über die Beziehung zwischen Konzentration der roten Blutkörperchen und der Viskosität des Blutes von Blunschy⁵⁾ und

Ulmer⁶⁾ durchgeführt worden sind, habe ich 1911 die Ueberlegungen entwickelt, deren Schlußfolgerung die Festlegung einer mathematisch formulierten Beziehung ist. Sie wurde in den Sätzen ausgedrückt:

„Der Arbeitsverbrauch beim Durchfluß einer Suspension ist bei gegebenen Rohrdimensionen und gegebener suspendierender Flüssigkeit umgekehrt proportional dem wirklichen Flüssigkeitsquerschnitt. Dieser Flüssigkeitsquerschnitt findet sein Maß in dem Verhältnis des Volumens, daß die eigentliche Flüssigkeit (Dispersionsmittel) einnimmt zum Gesamtvolum der Suspension.“

Zur Erläuterung sei hinzugefügt, daß die Bezeichnung: Flüssigkeitsquerschnitt an die Vorstellung des Bildes anknüpft, welches sich auf einem durch die Viskosimeter-Kapillare angelegten Querschnitt darbieten würde. Entsprechend der Heterogenität der strömenden Flüssigkeit trifft die Querschnittsebene einerseits Dispersionsmittel, andererseits die suspendierten festen Partikel. Der „wirkliche Flüssigkeitsquerschnitt“ entspricht der von der festen Phase nicht belegten Fläche. Wird diese auf den gesamten Querschnitt als Einheit bezogen, so entspricht der Zahlenwert des Quotienten demjenigen, welcher das in der Volumeinheit der Suspension enthaltene Volum an Dispersionsmittel mißt.

Bei der mathematischen Formulierung der oben in den Worten gefaßten Relation ergibt

sich der Ausdruck: $\eta_s = \frac{\eta}{1-K}$, wobei mit η_s

die Viskosität der Suspensionen, mit η diejenige des Dispersionsmittels bezeichnet ist, K bedeutet das Gesamtvolum der suspendierten festen Körperchen, welches in der Volumeinheit des Systems enthalten ist. $1-K$ entspricht also dem zur Volumeinheit gehörenden Volum an Dispersionsmittel.

Die in einer folgenden Arbeit⁷⁾ durchgeführten zahlenmäßigen Vergleiche zwischen Theorie und Experiment ergaben eine sehr gute Uebereinstimmung.

In jüngster Zeit ist in unserm Institut das Thema betreffend Bedeutung der Blutkörperchen für die Blutviskosität erneut und auf breiterer Basis von E. Bircher wieder aufgenommen worden. Die Resultate sollen in erster Linie

⁶⁾ Ad. Ulmer, Die Bestimmung des Volumens der roten Blutkörperchen auf viskosimetrischem Wege. Diss. (Zürich 1908).

⁷⁾ W. R. Heß, Ueber Relationen zwischen Blutbeschaffenheit und Hämodynamik (Festschr. zur Eröffnung d. gerichtl. med. Institutes d. Universität Zürich 1912).

⁴⁾ E. H. Büchner, The viscosity of colloidal solutions (Akad. Amsterdam, Proc. of sect. of sciences 18, 170).

⁵⁾ Fr. Blunschy, Beiträge zur Lehre der Viskosität des Blutes. Diss. (Zürich 1908).

physiologisches und klinisches Interesse beanspruchen mit Rücksicht auf die Mechanik des Blutkreislaufes und auf die Deutung pathologischer Viskositätsbefunde. Dagegen darf wohl den genannten Untersuchungen auch vom kolloidchemischen Standpunkte Wert beigemessen werden, insofern nämlich, als sie ein gut durchgearbeitetes experimentelles Material zur Frage der Viskosität eines zwei- bzw. mehrphasigen Systemes liefern. Eine besondere Bedeutung möchte ich darin sehen, daß Blutkörperchensuspensionen eine sonst kaum erreichbare Gleichmäßigkeit in bezug auf Form und Größe der dispergierten Teilchen aufweisen. Die Auffassung ist nicht unberechtigt, daß sich dabei die dynamischen Verhältnisse vielleicht einfacher gestalten als bei Bestehen erheblicher Unterschiede in bezug auf die genannten Merkmale. Für mich selbst geben die Untersuchungen Bircher's Gelegenheit, meine früheren theoretischen Versuche nochmals durchzuprüfen und zu ergänzen. Um für das Weitere verständlich zu sein, muß ich die in früheren Arbeiten ausgeführten Ueberlegungen, welche zur Aufstellung der angegebenen Formeln führen, hier kurz auseinandersetzen. Es ist dies schon deswegen angezeigt, weil die früheren Arbeiten in medizinischen Zeitschriften erschienen und im Kreise der Kolloidchemiker wohl kaum beachtet wurden.

Ableitung der Formel.

Das Strömen einer Flüssigkeit unterhalb der sog. kritischen Geschwindigkeit (Reynold's) zeigt bekanntlich die Erscheinung, daß die transiatorische Bewegung in der Achse am größten ist, gesetzmäßig derart, daß diejenigen Teilchen, welche in einem gegebenen Zeitpunkt in einer senkrecht zur Rohrachse gelegenen Ebene sich befinden, in einem nächsten Moment in der Fläche eines Paraboloides liegen. Im Längsschnitt würde dementsprechend in Fig. 1 die Situation I in Situation II übergehen.

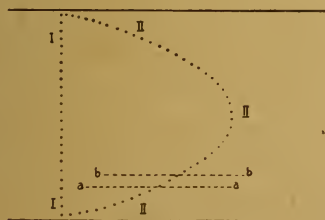


Fig. 1

Wir bezeichnen nun aus der Parabel einen Abschnitt, wie er in Fig. 1 durch aa und bb abgegrenzt wird. Der Ausschnitt ist so klein gewählt, daß der Parabelausschnitt mit zu vernachlässigendem Fehler durch eine Gerade ersetzt werden kann. In Fig. 2 betrachten wir den Ausschnitt vergrößert dargestellt. Die eingezeichneten Parallelen stellen die im Schnitt getroffenen einzelnen Flüssigkeitsschichten dar, welche sich so verschieben, daß jede derselben der randwärts gelegenen Nachbarschicht in einem gegebenen Zeitintervall um einen bestimmten Betrag vorausseilt. Die Dicke der Schicht entspricht der Dicke des kleinsten selbständig beweglichen Teilchens, also des Flüssigkeitsmoleküles. Gehen wir vom Rande her die in der Richtung nach der Achse sich folgenden Schichten zählend vor, so treffen wir in dem betrachteten Ausschnitt bei aa eine Schicht, der wir die Ordnungszahl m beilegen wollen, während die Schicht, welche bei bb gelegen ist und den betrachteten Abschnitt berührt, also axialwärts außerhalb derselben liegt, die Ordnungszahl n erhält. Gemäß der Geschwindigkeitsdifferenz erreicht ein Teilchen der Schicht n in jeder Zeiteinheit vor dem Teilchen der Schicht m einen Vorsprung, den wir als S bezeichnen. Es ist dies die Summe der Strecken Δs , um welche sich jede einzelne Schicht zwischen m und n gegenüber seiner Nachbarschicht verschiebt.

$$S = \Delta s \cdot (n - m). \quad (1)$$

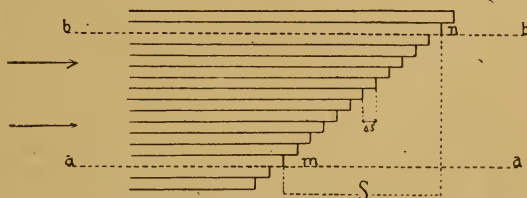


Fig. 2

Die Größe der auf die Zeiteinheit bezogenen Verschiebung ist für ein Rohr von gegebener Dimension nur noch abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit und der Größe des treibenden Druckes, und zwar ist sie diesem letzteren direkt proportional. Es geht dies aus der Tatsache hervor, daß unter sonst gleichen Bedingungen das Sekundenvolumen proportional dem treibenden Drucke variiert, d. h. sofern wir uns im Bereiche der gleitenden Strömungsweise befinden.

Stellen wir uns den an Hand von Fig. 2 erläuterten Vorgang nun dadurch modifiziert vor, daß zwischen die verschieblichen Schichten

korpuskuläre Elemente eingesprengt sind, deren Dimension im Verhältnis zur Molekularstärke groß ist! Und zwar denken wir uns in erster Annäherung die feste Masse derart in das im Strömen begriffene Dispersionsmittel eingefügt, daß Schichten fester Masse (schraffiert) mit Schichtserien der Flüssigkeitsteilchen abwechseln. Fig. 3 soll diese Vorstellung erläutern, ferner Fig. 4. Diese letztere

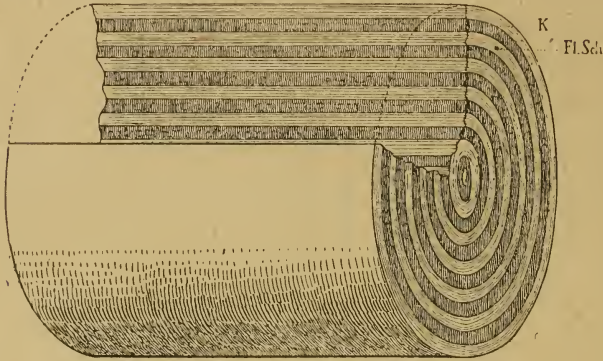


Fig. 3

K = feste Masse; Fl. Sch. = Flüssigkeitsschichten.

stellt wiederum einen Ausschnitt aus dem Strömungsparaboloid dar, analog Fig. 2. Die den ins Auge gefaßten Abschnitt begrenzenden Linien aa und bb sind so gelegt, daß eben eine Schicht fester Masse und eine Schichtserie des Dispersionsmittels bis zur nächsten Grenzfläche der festen Schicht zwischen ihnen liegt. Die Koinzidenz der Begrenzungslinien mit der Grenzfläche fester Masse und Flüssigkeit ist in der Skizze nach oben und unten hin angedeutet.

Es wird eine Folge der Einsprengung der festen Masse zwischen die Flüssigkeitsschichten sein, daß sich die Zahl der gegenseitig verschieblichen Schichten reduziert, nämlich von $n - m$ auf $n^1 - m^1$, wenn n^1 und m^1 die Ordnungszahlen derjenigen Schichten sind, welche in bezug auf die Rohrachse dieselbe Lage besitzen wie n und m , d. h. den Abschnitt zwischen aa und bb begrenzen. Dabei beziehen sich n^1 und m^1 auf das die suspendierten Partikel führende Medium. Weil $(n^1 - m^1) < (n - m)$ wird auch das Produkt $\Delta s (n^1 - m^1)$ kleiner als $\Delta s (n - m)$ ausfallen, wenn sonst in bezug auf die Strömungsbedingungen nichts geändert wird. Die Schicht m^1 wird also vor n^1 einen kleinern Sekundenvorsprung S^1 erreichen, wie dies aus Fig. 4 ersichtlich ist. Der Punkt P markiert die Stelle, bis zu welcher die Schicht n^1 vorgerückt wäre, wenn das von fester Masse ausgefüllte Spatium durch

gegenseitig verschiebliche Flüssigkeitsschichten ausgefüllt wäre. Dabei sind für beide gedachten Fälle die gleichen Kräfte, welche die Verschiebung bewirken, angenommen. Aus dieser sich von Abschnitt zu Abschnitt wiederholenden Herabsetzung der Totalverschiebung resultiert notwendigerweise eine Verminderung des Geschwindigkeitsanstieges vom Rande nach der Rohrachse hin und damit eine entsprechende Herabsetzung des sekundlichen Stromvolumens. Soll dieses dem ursprünglichen wieder gleich gemacht werden, so kann dies nur dadurch geschehen, daß eine Vergrößerung von Δs ,

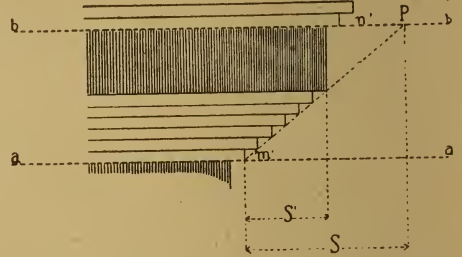


Fig. 4

d. h. des Geschwindigkeitsunterschiedes benachbarter Schichten, herbeigeführt wird. Und zwar muß die Vergrößerung von Δs um so erheblicher sein, je mehr die Zahl der verschieblichen Schichten durch das Dazwischentreten der suspendierten festen Bestandteile reduziert ist. Bezeichnet $m - n$ die Zahl der zwischen aa und bb liegenden selbständig beweglichen Schichten der reinen Flüssigkeit, m^1 und n^1 die Zahl der im gleichen Abschnitt befindlichen verschieblichen Schichten des zweiphasigen Systemes, so gilt folgende Relation:

$$\frac{\Delta s^1}{\Delta s} = \frac{n - m}{n^1 - m^1} \quad (2)$$

Δs^1 bezeichnet dabei den Vorsprung benachbarter Schichten der Suspension. Die Gleichung formuliert die Bedingungen, daß das Totalgeschwindigkeitsgefälle im Abschnitt zwischen aa und bb im Falle des Fehlens oder der Gegenwart korpuskulärer Elemente auf denselben Betrag eingestellt bleibe, d. h. $\Delta s^1 (n^1 - m^1) = \Delta s (n - m)$. Es muß also die Verschiebungsdistanz zwischen den einzelnen Schichten das reziproke Verhältnis wie die Anzahl der in dem betreffenden Abstand befindlichen Schichten aufweisen. Beansprucht die suspendierte feste Masse z. B. die Hälfte des gesamten für die Strömung verfügbaren Rohrquerschnittes

(was einem Volumengehalt von 50 Proz. entspricht), so wird in jedem Durchmesser des Rohres die Zahl der Verschiebungsflächen auf die Hälfte reduziert. Die Form des Strömungsparaboloids bleibt unverändert, wenn sich in dem von den festen Partikelchen nicht belegten Teil des Rohrquerschnittes die Geschwindigkeitsdifferenz von Schicht zu Schicht verdoppelt, wie dies durch Fig. 5 illustriert ist.

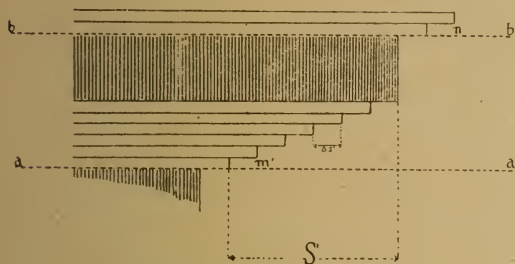


Fig. 5

Die Konstruktion hält sich an die Bedingung, daß durch das Dazwischentreten der festen Masse das Total-Geschwindigkeitsgefälle im Bereich des betrachteten Abschnittes nicht verändert ist gegenüber dem Fall, wo keine suspendierte feste Masse die Flüssigkeit verdrängt (Fig. 2). Aus der Skizze läßt sich im übrigen die in Formel 2 festgelegte Beziehung auch geometrisch ableiten. Wir erhalten dabei noch darüber Klarheit, daß — soll die Formel Geltung haben — die Dicke der „festen Schichten“ nicht so groß werden darf, daß sie im Vergleich zum Rohrdurchmesser nicht doch noch sehr klein bleibt.

Ihre Vervollständigung finden die an Hand von Fig. 2, 3 und 4 diskutierten Ueberlegungen darin, daß wir sie auf alle Abschnitte des Strömungsparaboloides anwenden. Darauf begründet sich die Schlußfolgerung betreffend den Einfluß der suspendierten festen Masse auf das Sekundenvolumen, welches letzteres gleich dem Inhalt des Paraboloides ist.

Unsere weiteren Ausführungen knüpfen an die Erscheinung an, daß bei gegebenem Rohrquerschnitt für ein bestimmtes Medium das Durchflußvolumen proportional dem Druckgefälle variiert. Die Interpretation dieser Tatsache läßt für einen gegebenen Punkt des Rohrdurchmessers die Geschwindigkeitsdifferenz von Schicht zu Schicht selbst als lineare Funktion des Druckgefälles erkennen. Es ergibt sich dies aus der erwähnten Darstellung des Sekundenvolumens als Inhalt des Strömungspara-

boloides, wobei der angenommene Zeitintervall gleich einer Sekunde ist. Rechnung und Konstruktion zeigen, daß sich der Inhalt verschiedener über derselben Fläche errichteten Paraboloiden proportional dem Geschwindigkeitsgefälle verhalten, welches an übereinstimmenden Stellen des Rohrquerschnittes besteht. Durch diese lineare Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit benachbarter Flüssigkeiten von der Größe der die Verschiebung erzeugenden Kraft ist der Einfluß der suspendierten Masse auf die Viskosität, wie sich gleich ergeben wird, eindeutig fixiert. Denn aus dem Gesagten folgt, daß sich die Druckgefälle, welche gleiche Volumina von reinem Dispersionsmittel und von Suspension befördern, reziprok zur Zahl der Schichten verhalten, welche zwischen zwei gegebenen Punkten desselben Radius liegen. Die Zahl dieser Schichten findet ein relatives Maß in dem Volumen des Dispersionsmittels, welches in der Volumeneinheit der Suspensionen enthalten ist. Bezeichnet K das Volumen der in der Volumeneinheit enthaltenen festen Masse, so entspricht $1 - K$ dem Volumen des Dispersionsmittels.

Damit gelangen wir zu der Formel:

$$\frac{p^1}{p} = \frac{1}{1 - K} \quad (3)$$

wobei mit p und p^1 die Druckgefälle bezeichnet sind, welche vom reinen Dispersionsmittel und von der Suspension gleiche Sekundenvolumina erzielen. — Die Interpretation des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes läßt uns schließlich in die Gleichung noch den Viskositätsfaktor einführen: Bei Zusammenfassung aller in unserer Voraussetzung konstant angenommenen Faktoren in K lautet die Formel:

$$V_s = K \frac{p}{\eta} \quad (4)$$

V_s bezeichnet das Sekundenvolumen, η die Viskosität des reinen Dispersionsmittels. Für die Suspension mit der Viskosität η^1 gilt der entsprechende Ausdruck

$$V_s = K \frac{p^1}{\eta^1} \quad (5)$$

Gemäß unserer Voraussetzung sind in 4 und 5 Durchflußvolumen und abgesehen vom Viskositätsfaktor alle den Widerstand bestimmenden Faktoren als gleich angenommen. Die beiden Formeln 4 und 5 ins Verhältnis gesetzt, führen zur Gleichung:

$$\frac{p}{\eta} = \frac{p^1}{\eta^1} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p^1} = \frac{\eta}{\eta^1}; \text{ hieraus und aus 3 folgt:}$$

$$\frac{\eta^1}{\eta} = \frac{1}{1-K} \quad \text{oder} \quad \eta^1 = \frac{\eta}{1-K} \quad (6)$$

Dieses ist die uns bereits bekannte Formel. Sie ist überraschend einfach! Wir beachten, daß weder Natur noch Größe der suspendierten Bestandteile eine Rolle spielen, d. h. im Rahmen unserer Voraussetzung! Innerhalb dieser Grenzen stellt sich die Rückwirkung der Einsprengung fester Partikel zwischen die Flüssigkeitsmoleküle auf den Strömungswiderstand lediglich als eine Funktion des von der festen Phase belegten Raumes dar. Soweit stimmt unser Ausdruck mit dem Einsteinschen und mit dem von Hatschek abgeleiteten überein. Er weicht aber darin ab, daß die Viskosität einer Suspension nicht als lineare Funktion des Gesamtvolumens der festen Masse erscheint. Die graphische Darstellung führt dementsprechend nicht zu einer Geraden sondern liefert eine Hyperbel. Dabei ist im Auge zu behalten, daß die Einstein'sche Formel unter der Voraussetzung entwickelt ist, daß die Entfernung benachbarter Partikel im Vergleich zu dem Radius derselben sehr groß ist. Diese Annahme schränkt die Anwendung seiner Formel auf sehr geringe Konzentrationen ein, bei welchen auch unsere Kurve annähernd eine Gerade darstellt.

Die Uebertragung unserer Formel auf das konkrete Geschehen ist natürlich von dem Zutreffen oder Nichtzutreffen der gemachten Voraussetzungen abhängig. Eine solche ist die Annahme des Poiseuille'schen Gesetzes für die Flüssigkeit, auf welche wir die Formel anwenden wollen. Unausgesprochen enthält unsere Rechnung noch die Supposition, daß die spezifische Reibung des Dispersionsmittels an der Oberfläche der suspendierten Bestandteile die gleiche sei, wie an einer Nachbarschicht des Dispersionsmittels. Diese Annahme rechtfertigt sich aus der Erfahrung, daß selbst bei sehr feinen Kapillaren die Natur des Wandungsmaterials für den Strömungswiderstand irrelevant ist, obgleich in der Wandnähe das Geschwindigkeitsgefälle am größten ist. Bekanntlich erklärt man diese Erscheinung dadurch, daß an der Wandung eine Flüssigkeitsschicht durch Adhäsion festgehalten werde, so daß sie gleichsam eine innere Auskleidung der Kapillaren darstellt. Mit dieser und nicht mit der Wandung kommen die vorwärts gleitenden Schichten in Reibung. Ganz dieselbe Argumentation ist auch für die in unserm Falle betrachteten im Verhältnis zu den Flüssigkeitsmolekülen groß angenommenen Partikel zulässig; man muß

sogar mit der Möglichkeit rechnen, daß die unbewegliche, oder in seiner Bewegung durch die Adhäsionskraft wesentlich beeinflusste Schicht nicht ohne weiteres zu vernachlässigen sei. Es könnte insofern eine Rückwirkung auf den Ablauf der Strömung zustande kommen, als durch die adhärierende Schicht die verschieblichen Schichten weiter eingengt werden. In der adhärierenden Schicht hätten wir gleichsam eine funktionelle Erweiterung des Einflusses der festen Masse über den von dieser wirklich eingenommenen Raum hinaus.



Fig. 6

K = feste Partikel; Fl. Sch. = Flüssigkeitsschichten;
T.R. = „Toter Raum“; R.W. = Rohrwand.

Tatsächlich rechnen Hatschek und Büchner mit dem Einfluß der Adhäsion um die Diskrepanzen zwischen theoretisch berechneten und experimentell gefundenen Werten zu erklären, ersterer nach seinen eigenen Formeln, Büchner nach der Einstein'schen rechnend. Bei einer Anwendung der Formel auf sehr kleine Partikel hat man Grund, der Adhäsion in dem erwähnten Sinne Rechnung zu tragen. Für die uns hier interessierenden Blutkörperchen erscheint sie mir unwesentlich wegen der relativen Größe der korpuskulären Elemente. Dagegen ist mit einer anderen Erscheinung zu rechnen, welche bis jetzt noch unberücksichtigt geblieben ist. Wir haben uns bei der Ableitung der Formel im Sinne einer ersten Annäherung an die Vorstellung gehalten, daß die suspendierte feste Masse entsprechend Fig. 3 in Form kon-

zentrischer Zylinder zwischen Serien von Flüssigkeitsschichten eingeordnet sei. In Wirklichkeit befindet sich diese aber in Form korpuskulärer Elemente verteilt. In der Annahme, die Verteilung sei eine geordnete, würde sich in der längsgeschnittenen Strombahn ein Bild ergeben, wie es Fig. 6 entspricht. Es stellt diese einige wandnahe Schichten in starker Vergrößerung dar.

Eine derartige Verteilung der festen Masse bietet in Hinsicht auf die Strömungsverhältnisse gegenüber der zuerst supponierten insofern einen Unterschied dar, als das einzelne feste Teilchen (K) die Verschiebung der Flüssigkeitsschichten erheblich mehr beeinträchtigt als seinem absoluten Volumen entspricht. Es ist sicher, daß die Flüssigkeit unmittelbar vor und hinter dem Teilchen für das aneinander Vorbeigleiten der Flüssigkeitsschichten nicht ausgenützt werden kann. Es ist dort gleichsam ein toter Raum (T. R.), welcher in Wirklichkeit zwar von Flüssigkeit eingenommen, aber funktionell der festen Masse zuzurechnen ist. Ueber diesen toten Raum, der in Fig. 7 für ein einzelnes Körperchen dargestellt ist, sind drei Tatsachen auszusagen:

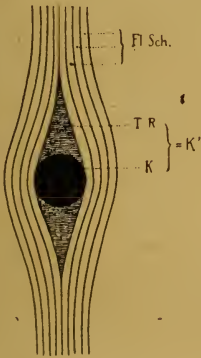


Fig. 7

K = feste Partikel; Fl. Sch. = Flüssigkeitsschichten;
T. R. = „Toter Raum“.

1. Seine Größe kann im Verhältnis zu derjenigen des korpuskulären Elementes nicht vernachlässigt werden.

2. Die in der ersten Supposition angenommene Anordnung der festen Masse steht dynamisch demjenigen Fall nahe, bei welchem die einzelnen korpuskulären Elemente in geschlossener Reihe hintereinander gedacht sind. Jedes folgende Teilchen befindet sich dabei zum Teil im toten Raum des vorhergehenden, so daß der Einfluß des letzteren um so mehr zurücktritt, je näher die korpuskulären Elemente in der

Strömungsrichtung zusammenrücken. Damit erkennen wir unsere erste Supposition als einen Idealfall, der die feste Masse mit der kleinstmöglichen Viskositätssteigerung in das Dispersionsmittel einordnet.

3. Verhältnisse, welche den eben besprochenen am nächsten kommen, treffen wir, wenn suspendierte Partikel einen sehr großen Teil des Gesamtvolumens der Suspension ausmachen. Dann müssen nämlich die einzelnen Partikel so nahe zusammenrücken, daß sich der tote Raum, welcher bei lockerer Dispersion zu jedem einzelnen Partikel gehört, wenigstens zum Teil überdeckt. Die Abweichung des von der festen Masse funktionell beanspruchten Raumes vom wirklich eingenommenen wird dadurch verringert. Den Grenzfall hätten wir vor uns bei einer Konzentration von 100 Proz., wo sich also die festen Partikel vollständig zusammenschließen. Für diesen Fall ist ein Strömen natürlich nicht möglich. Wohl aber können wir uns Verhältnisse denken, welche sich diesem Grenzfall mehr oder weniger nähern und dabei noch Strömung möglich ist. Unter solchen Bedingungen erwarten wir gemäß dem Gesagten eine weitgehende Annäherung zwischen dem von der festen Masse wirklich und von ihm funktionell beanspruchten Raum.

4. Die Größe des toten Raumes muß schließlich noch abhängig von den Strömungsbedingungen erkannt werden, nämlich insofern, als bei zunehmender Verschärfung der Strömungsgeschwindigkeit auch die Schichten des toten Raumes in begrenztem Umfang für die Gleitbewegung benützt werden. Daraus würde sich eine Abhängigkeit der Viskosität der Suspensionen von der Strömungsgeschwindigkeit folgern lassen.

Diese eben diskutierten vier Punkte wollen wir bei der nun folgenden Prüfung unserer Formel im Auge behalten.

Experimentelle Prüfung der Formel.

Zur Prüfung der abgeleiteten Formel geben uns die letzthin aus unserem Institute publizierten Untersuchungen Bircher's Gelegenheit. Auch die älteren Befunde Ulmer's⁸⁾ oder diejenigen Alder's⁹⁾ könnten bedingungsweise herangezogen werden. In allen den genannten Fällen handelt es sich, wie oben erwähnt, darum,

⁸⁾ loc. cit. S. 3.

⁹⁾ A. Alder, Die klinische Methode der Blutkörperchenvolumbestimmung (Zeitschr. f. klin. Med. 88, Heft 1 und 2).

die Bedeutung der roten Blutkörperchen für die Blutviskosität experimentell festzulegen. Dabei war so vorgegangen worden, daß von frischem defibriniertem Blute durch Zentrifugieren die Blutkörperchen vom Blutserum als suspendierende Flüssigkeit getrennt wurden. Hernach wird Blutkörperchensediment und abgehebertes Serum wieder zusammengebracht unter Herstellung verschiedener Mischungsverhältnisse. Ein Teil des Sedimentes wird dazu benutzt, das absolute Volum der Blutkörperchen im Sediment zu bestimmen, wobei die zwischen den Blutkörperchen verbleibende Flüssigkeit natürlich in Berechnung gezogen werden muß. In bezug auf die Methode der Volumbestimmungen sei auf die Arbeit Bircher's¹⁰⁾ verwiesen; nur soviel sei hier erwähnt, daß die Konzentrationsänderung im Eiweißgehalt der Zwischenflüssigkeit bei Zusatz einer bestimmten Menge Verdünnungsflüssigkeit als Kriterium für die Berechnung des Volumens diente. Die beschriebenen Verdünnungsversuche haben dadurch eine wesentliche Erweiterung erfahren, daß außer den Mischungen von Blutkörperchensediment mit normalem Serum auch Suspensionen von Blutkörperchen in verdünntem Serum, ferner in 0,95-proz. Kochsalzlösung präpariert worden sind. 0,95 Proz. NaCl ist den Blutzellen des Warmblüters isotonisch. Nachstehende Tabelle I führt als Beispiel die Viskositätswerte einer Mischungsserie an, wie solche in großer Zahl von Bircher ausgearbeitet worden sind.

Tabelle I.

Abhängigkeit der Viskosität einer Blutkörperchen-Suspension von der Viskosität der suspendierenden Flüssigkeit und dem Blutkörperchen-Totalvolumen.

Versuchsserie: Rinderblut (Rind B).

K →	0,000	0,095	0,190	0,285	0,380	0,475	0,565
η_1	1,72	2,26	2,89	3,90	5,23	6,96	11,69
η_2	1,54	1,95	2,59	3,59	4,92	6,66	10,87
η_3	1,31	1,68	2,34	3,28	4,51	6,15	9,54

K bezeichnet das in der Volumeneinheit der Suspension enthaltene Totalvolumen an Körperchen. η_1 , η_2 und η_3 bezeichnen die Viskosität der suspendierenden Sera bzw. der Suspensionen.

In der obersten Horizontalreihe stehen die Zahlen, welche das wirkliche (d. h. das ge-

messene) Volum der zugesetzten roten Blutkörperchen angeben, auf die Volumeinheit von Suspensionen bezogen. Die erste Vertikalkolonne (zum K-Gehalt von 0,00) führt die Viskositätswerte der verschiedenen Suspensionsflüssigkeiten (Sera), wie sie bei der Herstellung der Suspensionen verwendet worden sind. In die Felder unter die K-Volumenzahlen sind die η -Werte der Suspensionen eingesetzt, wie sie zu einem Blutkörperchengehalt der entsprechenden Vertikalkolonne und einer Serumviskosität derselben horizontalen Reihe gemessen worden sind.

Die in Tab. II aufgeführten Zahlen sollen dazu dienen, uns Einsicht zu verschaffen, inwieweit die entwickelte Formel die Abhängigkeit der Viskosität einer Suspension vom Dispersionsmittel und den Volumengehalt an Blutkörperchen zutreffend kennzeichnet. Wir sind uns dabei der im letzten Abschnitt diskutierten vereinfachenden Voraussetzung bewußt, welche

der Entwicklung der Formel $\eta_s = \frac{\eta}{1-K}$ zu-

grunde gelegt ist. Es ist hier, wie gesagt, eine solche Einordnung der festen Masse zwischen die Flüssigkeitsschichten angenommen, welche die Bedeutung eines günstigsten Grenzfalles hat. — Für Blutkörperchen-Suspensionen trifft diese Voraussetzung offenkundig nicht zu, sondern es gelten die Verhältnisse, wie sie für die Verteilung der festen Masse in Form von diskreten Teilchen ausgeführt worden sind.

Die Rückwirkung des „toten Raumes“ bringt der Prüfung unserer Formel insofern eine Komplikation, als sie zu einer Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentell bestimmten Werten führen muß. Die durch sein Hinzutreten geschaffenen Verhältnisse sind aber doch nicht so komplex, daß eine Berücksichtigung in der Formel ausgeschlossen ist. Wir können ihr dadurch Rechnung tragen, daß ein Faktor eingeführt wird, welcher die wirkliche Masse K der dispersen Phase durch die funktionell wirksame Masse K' ersetzt. Zwischen K und K' ist dabei die Beziehung anzunehmen, daß $K' = a K$, wobei a natürlich immer größer als 1 ist.

Um bei der Gegenüberstellung von Theorie und Experiment eine Bezugnahme auf die eben entwickelten Vorstellungen zu erleichtern und übersichtlich zu gestalten, ist die Tab. II ausgeführt worden. In der Anordnung entspricht sie der Tab. I. Sie ist aber dahin erweitert, daß unter jeden gemessenen Suspensions- η -Wert in Kursivschrift die Volumenzahl steht,

¹⁰⁾ M. E. Bircher, Die Beziehung zwischen der Viskosität des Blutes und seinem Gehalt an Blutkörperchen und gelöstem Eiweiß. Diss. (Zürich 1920). Bull. im Arch. f. d. ges. Physiologie 1920.

Tabelle II

Gegenüberstellung des wirklichen und des funktionellen Volumens der „festen Masse“. Berechnung des „Zusatzfaktors“. Daten aus Tab. I.

K →	0,000	0,095	0,190	0,285	0,380	0,475	0,565
η_1	1,72	2,26	2,89	3,90	5,23	6,96	11,69
K^1		0,238	0,404	0,558	0,671	0,753	0,853
a		2,50	2,13	1,96	1,77	1,59	1,51
η_2	1,54	1,95	2,59	3,59	4,92	6,66	10,87
K^1		0,210	0,405	0,571	0,687	0,768	0,858
a		2,21	2,13	2,00	1,80	1,63	1,52
η_3	1,31	1,68	2,34	3,28	4,51	6,15	9,54
K^1		0,22	0,44	0,60	0,709	0,787	0,863
a		2,32	2,32	2,10	1,87	1,66	1,53

K, η_1 , η_2 , η_3 = Bezeichnung wie in Tab. I; K^1 = funktionelles Volumen der suspendierten festen Masse, berechnet nach unserer Formel. a = „Zusatzfaktor“ gibt an, wievielfach das funktionelle Volumen größer ist als das wirkliche Volumen der suspendierten festen Masse.

Tabelle III.

Abhängigkeit der Viskosität einer Blutkörperchen-Suspension von der Viskosität der suspendierenden Flüssigkeit und dem Körperchen-Totalvolumen; Berechnung des funktionellen Volumens der „festen Masse“ und des Zusatzfaktors“.

Versuchsserie: Rinderblut (Rind C).

K →	0,000	0,095	0,190	0,285	0,380	0,475	0,565
η_1	1,68	2,05	2,66	3,46	4,43	5,95	9,27
K^1		0,180	0,368	0,515	0,621	0,718	0,839
a		1,89	1,93	1,81	1,63	1,51	1,48
η_2	1,33	1,67	2,22	2,97	3,82	5,23	7,90
K^1		0,202	0,400	0,550	0,652	0,745	0,832
a		2,13	2,10	1,93	1,72	1,57	1,47
η_3	1,23	1,51	2,00	2,66	3,59	4,82	6,18
K^1		0,185	0,385	0,537	0,657	0,744	0,801
a		1,95	2,20	1,87	1,73	1,57	1,42

K, η_1 , η_2 , η_3 = Bezeichnung wie in Tab. I; K^1 = funktionelles Volumen der suspendierten festen Masse, berechnet nach unserer Formel. a = „Zusatzfaktor“ gibt an, wievielfach das funktionelle Volumen größer ist als das wirkliche Volumen der suspendierten festen Masse.

wie sie sich aus dem betreffenden Viskositätswert nach unserer Formel berechnet. Es kommt ihr also die Bedeutung des „funktionellen Volumens“, für das wir die Bezeichnung K^1 eingeführt haben, zu. Das „funktionelle Volumen“ zum wirklichen ins Verhältnis gesetzt, liefert den Faktor a, welcher ebenfalls in der Tabelle

aufgeführt wird, in Kursivschrift jeweils unter die K^1 -Werte eingefügt. Gemäß der Berechnung gibt a die Zahl an, um welche das funktionelle Volumen durch das Hinzutreten des „toten Raumes“ über das von der festen Masse wirklich eingenommene Volumen hinaus vergrößert ist. Wir benennen a Zusatzfaktor.

In analoger Weise sind Tab. III–V aus den Resultaten der Bircher'schen Untersuchungen zusammengestellt worden.

Tabelle IV.

Ueberschrift wie zu Tab. III.

Versuchsserie: Schweineblut (Schwein A).

K →	0,00	0,130	0,260	0,390	0,520	0,650	0,788
η_1	1,82	2,36	3,13	4,30	6,50	9,85	20,90
K^1		0,228	0,418	0,577	0,720	0,815	0,913
a		1,53	1,60	1,48	1,38	1,25	1,16
η_2	1,31	1,86	2,52	3,49	4,92	7,60	16,80
K^1		0,295	0,480	0,624	0,734	0,827	0,922
a		2,26	1,85	1,60	1,41	1,27	1,17
η_3	1,20	1,74	2,40	3,36	4,61	7,05	15,75
K^1		0,310	0,495	0,666	0,739	0,808	0,924
a		2,38	1,90	1,71	1,42	1,245	1,17

Text wie zu Tab. III.

Tabelle V.

Ueberschrift wie zu Tab. III.

Versuchsserie: Schafblut.

K →	0,00	0,105	0,210	0,315	0,420	0,525	0,629
η_1	1,74	2,20	2,97	4,10	5,54	7,59	11,60
K^1		0,210	0,415	0,575	0,686	0,771	0,850
a		2,00	1,98	1,83	1,63	1,47	1,35
η_2	1,475	1,90	2,56	3,69	5,13	6,97	9,85
K^1		0,221	0,423	0,600	0,712	0,788	0,850
a		2,10	2,02	1,90	1,69	1,50	1,35
η_3	1,40	1,79	2,46	3,49	4,89	6,58	9,05
K^1		0,217	0,430	0,598	0,677	0,787	0,845
a		2,06	2,05	1,90	1,61	1,50	1,34

Text wie zu Tab. III.

Wenn wir das in den verschiedenen Tabellen und Kurven niedergelegte Material daraufhin durchprüfen, ob und ev. inwieweit zwischen den experimentellen Feststellungen und unseren theoretischen Vorstellungen sich eine ungezwungene Beziehung herstellen läßt, so kommen wir zu folgendem Resultat: Die gemessenen Werte sind ohne Ausnahme höher, als sich nach der Formel $\eta_1 = \frac{\eta}{1-K}$ berechnet.

Für die erste reproduzierte Versuchsserie erkennen wir dies z. B. in der kurvenmäßigen Darstellung, welche als Fig. 8 die Daten aus Tab. I den aus der Formel berechneten Werten gegenüberstellt. Bei allen Versuchsserien findet die erwähnte Tatsache ferner darin Ausdruck, daß die (berechneten) K^1 -Werte durchwegs erheblich größer sind als die (gemessenen) K -Werte am Kopfe der einzelnen Vertikalkolonnen. Es bedeutet dies, daß die suspendierte feste Masse sich mit einem größeren Volumen Rückwirkung auf die Viskosität verschafft als dem wirklichen Volumen entspricht. So werden wir

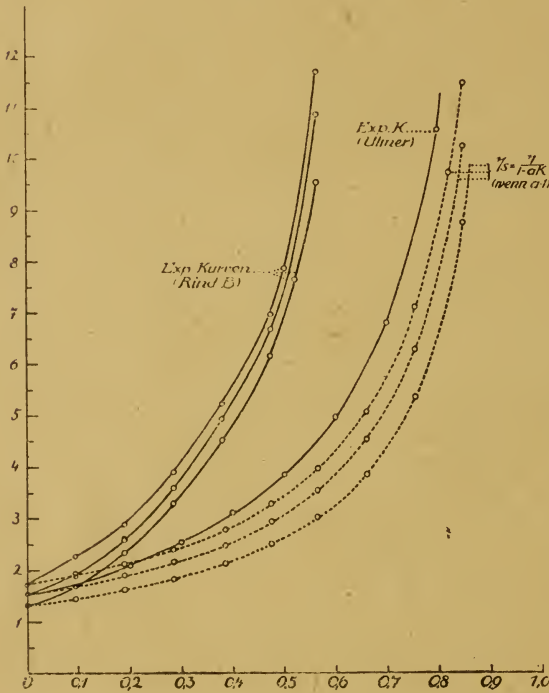


Fig. 8

dazu geführt, die oben diskutierte Vorstellung vom funktionellen Volumen aufzunehmen und dessen Abweichung vom wirklichen durch Einsetzen des Zusatzfaktors a zu berücksichtigen.

Somit lautet die Formel $\eta_s = \frac{\eta}{1 - aK}$

Dieser Zusatzfaktor erweist sich nach allen Tabellen vom Totalvolumen der Blutkörperchen abhängig; mit ausgesprochener Regelmäßigkeit sind seine Werte (mit 2,0—2,5) am höchsten bei den niedrigen Konzentrationen, also bei den kleinen K -Werten. Für die Suspensionen mit größerem Blutkörperchengehalt fällt der absolute Wert von a ab. Wo der K -Gehalt z. B. auf 0,788 hinaufgetrieben werden konnte

(Tab. IV), sehen wir den Faktor a auf 1,16 bis 1,17 herabgedrückt. Ein solches Verhalten muß erwartet werden, denn das funktionelle Volumen berechnet sich nach der Gleichung $K^1 = 1 - \frac{\eta}{\eta_s}$.

Für eine Suspension mit dem (theoretischen!) Gehalt an fester Masse von 1,0 pro Volumeneinheit = 100 Proz. können wir die Viskosität so groß annehmen, daß der Bruch $\frac{\eta}{\eta_s}$ von 0 nicht meßbar verschieden ist. Für diesen Grenzfall wird K^1 also auch gleich 1. Diese Lösung ist durchaus sinngemäß; denn wenn die feste Masse das gesamte Suspensionsvolum erfüllt, muß sich das funktionelle Volumen mit dem wirklichen decken. Dementsprechend sehen wir den Zusatzfaktor in dem Maße dem Werte 1 zustreben, als der K -Gehalt der Suspension anwächst.

Bemerkenswert ist die nahe Uebereinstimmung der Zusatzfaktoren, welche aus den Viskositätswerten der Proben berechnet werden, welche gleichen Blutkörperchengehalt aufweisen, hingegen mit verschiedenen Sera angesetzt sind. Man vergleiche z. B. Tab. II, abgesehen von der ersten Vertikalkolonne, besonders auch Tab. V. Es besteht nur eine sehr geringe Differenz. Im niedrig viskösem Dispersionsmittel fällt das funktionelle Volum etwas größer aus. Der eben diskutierte Vergleich der Zusatzfaktoren derselben Versuchsserie wirft die Frage auf, ob sich in dieser Beziehung ev. auch eine gewisse Uebereinstimmung in den verschiedenen Versuchsserien feststellen läßt, wobei wir allerdings mit der Tatsache rechnen müssen, daß die Blutkörperchen vom Rind, Schwein, Schaf in Form und Größe etwas verschieden sind. Zur Beantwortung habe ich aus allen Tabellen den Zusatzfaktor für die Konzentration $K = 0,5$ durch graphische Interpolation aus den zwei Werten, welche den genannten am nächsten liegen, bestimmt. Dabei zog ich jeweils das Mittel aus den drei a -Werten einer Serie. Als Resultat erhielt ich folgende Daten:

Rind B	Rind C	Schwein	Schaf
$a = 1,6$	$a = 1,52$	$a = 1,42$	$a = 1,52$

in allen Fällen $K = 0,5$ angenommen. Entsprechend dieser Uebereinstimmung würden wir für weitere zur Untersuchung gelangende Blutkörperchen-Suspensionen mit einem K -Gehalt von 50 Proz. den Viskositätswert approximativ zu

$\eta_s = \frac{\eta}{1 - 1,5K} = \frac{\eta}{0,25}$ veranschlagen. Bei Ver-

wendung eines Dispersionsmittels von niedriger Viskosität wird der gemessene Wert etwas größer ausfallen als bei hochviskösem Dispersionsmittel. Die Tatsache, daß die mit der Zunahme von K einhergehende Veränderung des Zusatzfaktors stetigen Charakter aufweist und zwar nahezu linear ist, macht es unschwer, eine allgemeinere Formel anzugeben, in welcher sich der Zusatzfaktor als eine Funktion von K darstellt. Damit würde eine bedeutende Annäherung der theoretisch berechneten an die experimentelle Kurve erreicht. Es scheint mir aber, daß man dabei in der mathematischen Formulierung weiter gehen würde, als es der derzeitige Stand der theoretischen Behandlung des Viskositätsproblems verlangt. Dagegen möchte ich noch auf die Tatsache hinweisen, daß bei einer Gegenüberstellung der theoretischen und der experimentellen Daten von Ulmer und derjenigen von Alder, jener bereits erwähnter Autoren, eine erheblich bessere Übereinstimmung resultiert. Es geht dies z. B. aus Fig. 8 hervor, wo eine aus den Ulmer'schen Werten konstruierte Kurve den theoretisch berechneten beigesetzt ist¹¹⁾. Die Ursache für diese Annäherung scheint mir, wenigstens was Ulmer anbetrifft, in der Art der Messung des K -Volumens zu liegen. Er stellte dieses an der Höhe des Blutkörperchen-Sedimentes fest,

¹¹⁾ Die verwendeten Daten finden sich publiziert in: W. R. Heß, Ueber Relationen zwischen Blutbeschaffenheit und Hämodynamik (Festschr. zur Eröffnung des gerichtl. med. Instituts [Zürich 1912]).

das sich beim Zentrifugieren bis zum Erreichen eines konstanten Wertes absetzte. Dabei ist notwendigerweise auch derjenige Teil der Suspensionsflüssigkeit mitgemessen, welcher beim Aufeinanderschichten der Blutkörperchen zwischen ihnen verbleibt wegen ihrer runden Gestalt. Infolge der Einbeziehung dieses „toten Raumes“ wird K etwas zu groß gemessen, so daß der Unterschied gegenüber dem funktionellen Volumen zum Teil ausgeglichen wird.

Der experimentellen Beurteilung unserer Formel möge schließlich noch ein Hinweis dienen, welcher sich auf die Bedeutung der Viskosität der suspendierenden Flüssigkeit bezieht. Sie ist in der graphischen Darstellung durch die gegenseitige Lage der Kurvenpunkte gekennzeichnet, welche sich auf Suspensionen mit gleichem Blutkörperchengehalt aber verschieden viskösem Dispersionsmittel beziehen. Davon hängt wiederum die Art und Weise ab, wie sich die Kurven einer Serie zu einer Kurvenschar gruppieren. Fig. 8 und sämtliche nicht reproduzierten Kurvenscharen der übrigen Versuchsreihen zeigen hierin eine nicht zu verkennende Anlehnung an die Verhältnisse, wie wir sie bei der theoretischen Kurvenschar konstatieren, und wie sie der Ausdruck einer linearen Abhängigkeit der Viskosität der Suspensionen von der Viskosität des Dispersionsmittels sind, entsprechend der

$$\text{Formel } \eta_s = \frac{\eta}{1 - a K}$$

Ladung und Umladung organischer Farbstoffe.

Von Albrecht Bethe.

(Eingegangen am 6. März 1920.)

(Aus dem Institut für animalische Physiologie, Frankfurt a. M.)

Die zahlreichen Versuche, welche von Overton, R. Höber und vielen anderen über das Eindringen von organischen Farbstoffen in lebende Zellen angestellt worden sind, haben zu dem Resultat geführt, daß im allgemeinen die basischen Farbstoffe leicht eindringen, während mit wenigen Ausnahmen die sauren Farbstoffe nicht sichtbar aufgenommen werden. Es lag die Annahme nahe, daß die Ladung der Farbstoffteilchen für ihren Durchtritt durch die „Plasmahäute“ eine Rolle spielte. Wenn es nun Farbstoffe gäbe, die je nach den Bedingungen sich bald wie Kationen, bald wie Anionen verhalten, also ampholytischer Natur wären, so könnte diese Frage entschieden

werden. Die Konstitutionsformeln einiger Farbstoffe sprach dafür, daß dieselben amphoter sind, ebenso die Erfahrung, daß viele Farbstoffe beim Zusatz von Säuren oder Alkalien zur wässerigen Lösung ausfallen, sich beim weiteren Zusatz aber wieder lösen.

Die im Jahre 1913 in Kiel durchgeführten Versuche, über die bereits im selben Jahr auf dem internationalen Physiologenkongreß in Groningen berichtet wurde, führten zu Ergebnissen, die auch über die Spezialfrage hinaus Interesse besitzen, so daß ich es vorziehe, sie statt in einer physiologischen Zeitschrift an dieser Stelle zu veröffentlichen.

Methodik:

Die Versuche wurden mit dem zuerst von W. Nernst¹⁾ angewandten Ueberschichtungsverfahren ausgeführt; von einer Beschwerung der Farbstofflösungen wurde aber abgesehen. Das Versuchsgefäß (Fig. 1) lehnte sich an ein früher von R. Höber zu ähnlichen Zwecken benutztes Gefäß an. Der Teil A des inneren U-Rohrs wurde mitsamt den Hähnen H_1 und H_2 , welche die gleiche Weite wie das Rohr haben, mit der Farblösung gefüllt und diese geschlossen. Nach Ausspülung der oberen Rohrteile wurde der ganze übrige Apparat mit einer ungefärbten Lösung gefüllt, bei zunächst geöffnetem Hahn H_3 senkrecht aufgestellt und nach Niveaueausgleich der Hahn H_3 geschlossen und die Hähne H_1 und H_2 vorsichtig geöffnet. Die Grenze bleibt immer scharf, wenn keine Temperaturdifferenzen vorhanden sind.

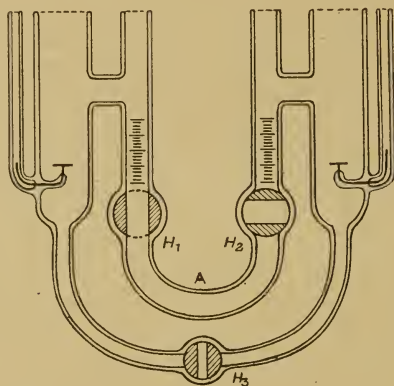


Fig. 1

Die Elektroden haben eine Entfernung von 280 (+ 4) mm. Die angelegte Spannung betrug stets 220 Volt. Der Spannungsabfall würde also bei gleichmäßiger Leitfähigkeit des Inhalts 7,85 Volt pro cm betragen.

Die Verschiebungen der Grenzschicht wurden an der Millimeterskala abgelesen und zu den Zeiten notiert, desgleichen die Stromstärken. Als Einheit für die Kurven wurde die Zeit für den Weg von 5 mm zugrunde gelegt (n). In die Kurven wurde der Wert $\frac{1000}{n}$ als Maß der relativen Geschwindigkeit eingetragen.

Da die Farbstoffe fast nie elektrolytfrei sind, da ferner die Leitfähigkeit der reinen Farbstofflösungen sehr gering ist und Zusatz von Elektrolyten (Säuren bzw. Alkalien) doch gemacht werden mußten, so wurde meist in folgender Weise vorgegangen: von jedem Farbstoff wurde eine $\frac{1}{100}$ molekulare Lösung hergestellt (berechnet nach den Formeln in Schultz und Julius, 4. Auflage, 1902) und von dieser zum Versuch in neutraler Lösung 1 Teil gemischt mit 5 Teilen

$\frac{1}{100}$ n NaCl und 14 Teilen Wasser²⁾. Darüber wurde geschichtet eine Mischung von 5 Teilen $\frac{\text{NaCl}}{100}$ und 15 Teilen Wasser. Die Farblösungen waren also $\frac{1}{2000}$ molekular. Zu Versuchen in saurer bzw. alkalischer Lösung wurde nach und nach die NaCl-Lösung durch entsprechende Volumina $\frac{1}{100}$ n HCl bzw. $\frac{1}{100}$ n NaOH ersetzt. Nach vollständigem Ersatz des NaCl wurden häufig noch große Mengen HCl bzw. NaOH zugesetzt und dementsprechende Wassermengen fortgelassen. — Nur bei einigen Farbstoffen, welche einen Zusatz von Neutralsalz schlecht vertragen (siehe unten) wurden schon in neutraler Lösung geringere Mengen zugesetzt (Gallaminblau usw.).

Der unvermeidliche Zusatz von Elektrolyten erschwert die Deutung der Resultate. Vor allem ist es unzulässig, aus denselben Schlüsse über die absolute Geschwindigkeit der Teilchen zu ziehen. Voraussetzung für eine solche Berechnung ist, daß beide übereinandergeschichtete Flüssigkeitsmengen dieselbe Leitfähigkeit besitzen und sich nur durch ein „Ion“ unterscheiden. Trotzdem habe ich zum Vergleich in einigen Kurven am rechten Rand eine Skala der berechneten absoluten Geschwindigkeiten $\left(\frac{\text{cm}}{\text{sec.}} \text{ bei einem Spannungsabfall von } 1 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}} \right)$ angebracht.

Die Ablesung bereitet in vielen Fällen keine Schwierigkeiten. Die Grenze blieb scharf und leicht gewölbt. In anderen Fällen, besonders bei Zusatz von viel Neutralsalz oder größeren Mengen von HCl bzw. NaOH, wurde die Grenze unscharf, und die Kuppe stieg nicht gleichmäßig und in der ganzen Breite des Rohres, sondern in einem mehr oder weniger schmalen zentralen Strang in die Höhe. Der Grund für die Erscheinung wurde nicht gefunden. In den Fällen wo dies eintrat, wurde der betreffende Wert mit einem Fragezeichen versehen (siehe die Kurven). — Zu den Lösungen wurde ausgekochtes destilliertes Wasser verwandt. Bei einem größeren Gehalt an absorbierten Gasen, besonders von CO_2 , tritt bei Beginn der Durchströmung leicht Aufsteigen von Farbstoff auf beiden Seiten ein, welches nicht sofort nach Stromöffnung aufhörte, wohl durch aufsteigende Gasbläschen.

Theoretische Vorbemerkungen und wesentlichste Ergebnisse.

Die Möglichkeit einer Umladung lag besonders bei einer Reihe von basischen Farbstoffen vor, Farbstoffe, welche als Chlorhydrat in den Handel kommen, aber Gruppen von saurem Charakter, Hydroxyl-

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 308 (1897).

²⁾ Anfänglich wurde ein Teil Farblösung mit NaCl zu 20 aufgefüllt. Aus unten angeführten Gründen erwies sich dies aber als unzweckmäßig.

gruppen (wie z. B. Oxazine, Prune pure [565]³⁾ und Correïn [567]) oder Carboxylgruppen (wie z. B. die Pyroninfarbstoffe Rhodamin S [471] und Rhodamin G, G extra [477]) oder beiderlei Gruppen (wie z. B. Gallozyanin [559]) enthalten⁴⁾. Derartige Farbstoffe mußten, wenn die Annahme zutraf, in neutraler und saurer Lösung kathodisch wandern, nach Zufügung (einer zur Abspaltung des Cl und zur Bildung des Na-Salzes genügenden Menge) von NaOH aber sich zur Anode bewegen. Diese Vermutung hat sich in einigen Fällen als zutreffend erwiesen, in anderen nicht. Es ist dabei allerdings zu bedenken, daß die Konstitutionsformeln bei manchen Farbstoffen noch unzuverlässig sind oder von den Fabriken geheim gehalten werden. Zum Vergleich wurden nach Möglichkeit stets solche basische und saure Farbstoffe ganz ähnlicher Konstitution herangezogen, welche nach der Formel eine amphotere Natur nicht vermuten ließen.

Bei dem stark sauren Charakter der Sulfosäure-Gruppe war bei den meisten sauren Farbstoffen eine Umladung durch Zusatz von Säure nicht zu erwarten, besonders dann nicht, wenn der saure Charakter z. B. durch Phenylgruppen verstärkt wird. Schon eher war dies möglich, wenn durch Amidogruppen (besonders durch substituierte Amidogruppen) oder durch ein basisches Sauerstoff-Atom⁵⁾ der saure Charakter abgeschwächt wird. Ein vollkommener Umschlag bei Zusatz der berechneten Säuremengen trat aber auch dann niemals ein, wohl aber bei manchen Farbstoffen ein partieller, wenn größere Säuremengen zugesetzt wurden. Dieser bestand darin, daß sich der Farbstoff im Potentialgefälle sowohl zur Anode wie zur Kathode bewegte.

Nicht überall deckt sich der Eintritt dieser Erscheinung mit dem, was man nach chemischen Gesichtspunkten zu erwarten hatte. Es wird daher zur Erklärung auch die kolloide Natur vieler Farbstoffe herangezogen werden

³⁾ Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die „tabellarische Uebersicht der künstlich organischen Farbstoffe“ von Schulz und Julius, 4. Auflage, (Berlin 1902).

⁴⁾ Auch negativierende Atomgruppen (NO_2 ; COOC_2H_5 usw.) in der Nachbarschaft von CH -Gruppen könnten in dieser Weise wirken.

⁵⁾ Werner, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 3300 (1901); Kehrman & Löwy, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 3306 (1911).

müssen, die bei sauren Farbstoffen besonders dann hervortreten wird, wenn durch Zusatz von Mineralsäuren die Teilchengröße erhöht wird. (Benutzt wurden nur solche Farbstoffe, welche bei den gewählten Verdünnungen und den gemachten Säurezusätzen noch nicht zur Ausflockung kamen.)

Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei einigen sulfosauren Farbstoffen auf stärkeren Säurezusatz, d. h. partielle Umladung, tritt auch bei manchen basischen Farbstoffen ein, wenn größere Mengen Alkali zugefügt werden. Auch hier deckten sich diese Resultate nur unvollständig mit rein chemischen Vorstellungen. Wenn es dabei allein auf die Konstitution ankäme, so müßte der Umschlag bei solchen, die keine Amidogruppen enthalten, bei geringerem NaOH-Zusatz stattfinden, als bei solchen, die welche enthalten, und bei diesen wieder früher als bei denen, wo der basische Charakter durch substituierte Amidogruppen, durch basischen Sauerstoff oder Schwefel noch weiter verstärkt wird. Das war aber nur zum Teil der Fall.

Für den kolloidchemischen Charakter der partiellen Umladung spricht auch der Umstand, daß der Umschlag um so leichter stattfindet, je leichter der basische Farbstoff bei Alkali-Zusatz ausfällt, und weiterhin, daß er auch bei Zusatz von größeren Mengen von Neutralsalz zustande kommen kann (Salzempfindlichkeit).

Mit ähnlichen Umladungserscheinungen dürfte es R. Keller*) zu tun gehabt haben. Daß die Wanderungsrichtung aller Farbstoffe nur von der Reaktion der Flüssigkeit abhängt, wie Keller angibt, kann ich, wenigstens in dem von mir untersuchten Bereich, nicht zugeben. Sein Versuchsverfahren scheint auch wenig geeignet, zu klaren Resultaten zu führen.

Versuche.

a) Rein anodische und partiell anodische Farbstoffe: Alle untersuchten Sulfosauren Farbstoffe wanderten in einem weiten Bereich der CH (bis zu einem Gehalt von 8—16 Teilen $\frac{\text{HCl}}{100}$ bzw.

$\frac{\text{NaOH}}{100}$ in 20 Teilen) rein zur Anode aber

mit verschiedener Geschwindigkeit, je nach der Größe der CH . Die Tabelle I gibt für das Chicagoblau 6B den Gang eines

Versuches. In die Fig. 2 sind die Werte $\frac{1000}{n}$ für 4 saure Farbstoffe (Chicagoblau 6B [310])

*) R. Keller, Koll.-Zeitschr. 24, 60 (1919).

Tabelle I
Chikagoblau 6B (Nr. 310)

Nr.	Farbstoff 1/100 Mol.	NaCl 100	HCl 100	NaOH 100	H ₂ O	Kuppe	Zeit für 5 mm in Sek. = n	$\frac{1000}{n}$
1	1	5 (5)	—	—	14 (15)	scharf	100	10
2	1	3 (3)	2 (2)	—	14 (15)	„	120	8,3
3	1	—	5 (5)	—	14 (15)	„	86	11,6
4	1	—	9 (9)	—	10 (11)	unscharf	63	16
5	1	3 (3)	—	2 (2)	14 (15)	scharf	75	13,3
6	1	—	—	5 (5)	14 (15)	„	67	15
7	1	—	—	9	10 (11)	unscharf	70	14,2

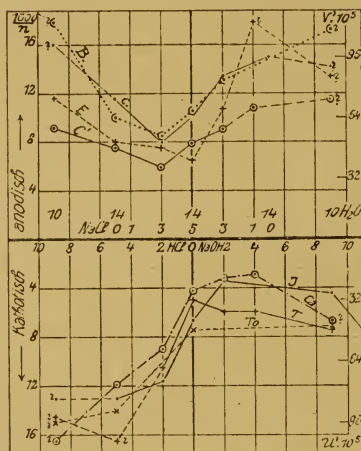


Fig. 2. Relative Geschwindigkeiten von vier sauren und vier basischen Farbstoffen in ihrer Abhängigkeit von der CH . Auf der Abszissenachse sind nach links und nach rechts von der Nulllinie die Kubikzentimeter $\frac{HCl_n}{100}$ und $\frac{NaOH_n}{100}$ aufgetragen, welche in 20 ccm Lösung enthalten waren, darüber nach rechts und links abnehmend die enthaltenen Kubikzentimeter $\frac{NaCl_n}{100}$ und die Wassermengen, mit denen nach Zusatz von je 1 ccm einer 1/100 molekularen Lösung des Farbstoffes zu 20 ccm aufgefüllt war. Nach aufwärts von der Abszissenachse ist die Bewegung in der Richtung zur Anode, nach abwärts in der Richtung auf die Kathode eingetragen. In dem benutzten Maßstab $\frac{1000}{n}$ (linker Rand) bedeutet n die Zeit, für den Weg von 5 mm bei einem Potentialgefälle von 7,85 Volt/cm. (Der Maßstab am rechten Rande gibt zum Vergleich die relative Wanderungsgeschwindigkeit im üblichen Maß). Die eingetragenen sauren Farbstoffe (über der Abszissenachse) sind: Echtgelb = E - - - - -, Benzobraun 5 R = B, Chikagoblau B = C - - - - - und Chikagoblau 6 B = C' - ○ - ○.

Die basischen Farbstoffe (unter der Abszissenachse) sind: Janusrot = J - . . -, Capriblau = Ca - - - -, Thioninblau = T - + - + - + und Toluidinblau = To - - - - -.

und B [309], Echtgelb [94] und Benzobraun 5 R [133]) als Ordinaten zu den zugesetzten Säure- bzw. Alkalimengen als Abszissen eingetragen. Der Verlauf der Kurven läßt eine deutliche Aehnlichkeit erkennen. Der tiefste Punkt der Kurve (geringste Geschwindigkeit) ist außer beim Echtgelb, wo er im Neutralpunkt liegt, auf der sauren Seite gelegen. Bei weiterem Zusatz von Säure nimmt die Geschwindigkeit zu, ebenso beim Zusatz von Alkali. Während aber die Kurve auf der sauren Seite kontinuierlich steigt, zeigt sie auf der alkalischen Seite später Neigung, wieder zu fallen.

Ganz ähnlich wie die vier aufgeführten sauren Farbstoffe verhielten sich Benzopurpurin 6B [271], Benzopurpurin B [272], Brillantkongo R [278] und das Kongo-Korinth B [270]. Alle diese Farbstoffe sind Natriumsalze von Mono- bis Tetrasulfosäuren und enthalten meist mehrere nicht substituierte Aminogruppen. Bei den beiden Chikagoblau ebenso wie beim Kongo-Korinth B ist der saure Charakter noch durch Hydroxylgruppen (Naphthole) etwas verstärkt. Bei allen diesen Farbstoffen zeigte sich bis zum Zusatz von 9 Teilen HCl (in 20 Teilen) keine Neigung kathodisch zu werden und, soweit dies untersucht wurde (z. B. beim Benzobraun) auch nicht bei stärkerer CH .

Diese Farbstoffe verhalten sich also in ihrem gefärbten Anteil insofern wie echte Ionen, als sie in ihrer Wanderungsrichtung nicht beeinflußt werden; sie unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, daß die Wanderungsgeschwindigkeit bei Gegenwart verschiedener H-Ionenmengen nicht konstant bleibt. Hierin verhalten sie sich also wie Kolloide. [Die absoluten Geschwindigkeiten, soweit man auf deren Bestimmung bei den Mängeln der Methode überhaupt etwas geben kann, lassen keine Entscheidung zu (die geringsten Werte lagen um $40 \cdot 10^{-5}$ cm/sec.

bei 1 Volt/cm herum]). Eine Umladung durch H^+ -Ionen, wie sie wenigstens bei Suspensions-Kolloiden von H. Freundlich⁶⁾ als selbstverständlich vorausgesetzt wird, trat nicht ein; im Gegenteil, die Geschwindigkeit nahm auf der sauren Seite sogar zu. Das widerspricht aber nicht unbedingt der Kolloidnatur dieser Farbstoffe, denn eine Umladung wurde in den kapillarelektischen Versuchen von Toropoff⁷⁾ und mir auch bei Kollodium, Holz, Zellon und Kohle vermißt, während sie bei Gelatine, Eiereiweiß usw. auch bei unseren Versuchen leicht nachweisbar war.

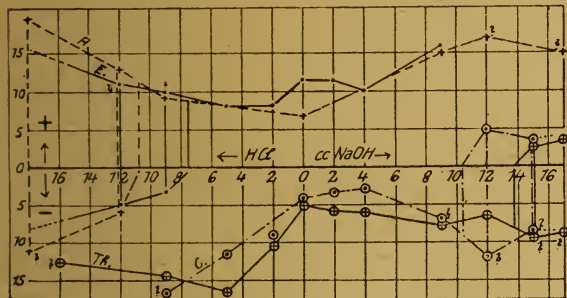


Fig. 3. Partielles Kathodischwerden saurer Farbstoffe (bei größerem Säurezusatz) und partielles Anodischwerden basischer Farbstoffe (bei größerem Alkalizusatz). Saure Farbstoffe: Alizarinrot 3 WS = A — + — — und Eriozyanin = E — . — .

Basische Farbstoffe: Capriblau = C — . — o — und Thioninblau = Th — ⊕ — .

So lange die Bewegung der Farbstoffteilchen rein anodisch oder rein kathodisch verläuft, ist die Kurve nur auf der betreffenden Seite der Abszissenachse gezeichnet. Von der C_H resp. C_{OH} an, wo Teilchen auch zum andern Pol wandern, ist die Kurve auch jenseits der Abszissenachse eingezeichnet. Die zusammengehörigen Punkte beider Seiten sind miteinander verbunden. Die Ordinatenhöhen geben, wie in Fig. 2, die relative Geschwindigkeit an.

Entgegen den erwähnten Resultaten zeigten sulfosaure Farbstoffe mit mehreren substituierten Aminogruppen, deren saurer Charakter nicht wieder durch Hydroxylgruppen verstärkt wurde, eine Neigung, bei stärkeren Säurezusätzen partiell kathodisch zu werden. Ich nenne hier das Thiokarmin [591] und das Eriozyanin [447] (siehe Fig. 3), welche beide Disulfosäuren darstellen und zwei bzw. drei substituierte Aminogruppen besitzen. Daß die rein chemische Deutung der Versuchsergebnisse nicht ausreicht, zeigt das gleichartige Verhalten des Alizarinrot 3 WS [539],

⁶⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, (Leipzig 1909), 239 und 340.

⁷⁾ A. Bethe u. Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 629 (1915).

einer Monosulfosäure ohne Aminogruppen, welches nach der Konstitutionsformel drei Hydroxylgruppen enthalten soll, also ziemlich stark sauer sein müßte, und des Delphinblaus [558], welches eine solche Gruppe enthält. Die Farbstoffe bewegen sich zwar auch bei stärkerem Säurezusatz schneller nach der Anode als in neutraler Lösung (siehe Fig. 3), aber von einem gewissen Säurezusatz an steigt auch auf der kathodischen Seite — mit leidlich scharfer Grenze — Farbstoff auf, so daß also eine Bewegung nach beiden Polen hin stattfindet⁸⁾. Mit dem Freiwerden der Farbsäure hat dies nichts zu tun, da schon beim Zusatz von 1 Teil* HCl alles Alkali abgespalten ist.

b) Rein kathodische und partiell kathodische Farbstoffe: Alle Farbstoffe, welche in neutraler Lösung zur Kathode wanderten, waren „basische“ und kommen meist als Cl-Salze in den Handel. Auch hier zeigte sich die Wanderungsgeschwindigkeit abhängig von der C_H , aber in ziemlich genau umgekehrten Sinne wie bei den sauren Farbstoffen. Die geringsten Geschwindigkeiten wurden in der Nähe des Neutralpunktes, aber meist auf der alkalischen Seite (s. Fig. 2) gefunden. Bei weiterem Alkalizusatz nimmt die Geschwindigkeit zu, ebenso bei weiterem Säurezusatz auf der sauren Seite. Auf dieser zeigt aber die Kurve bei weiterem Zusatz eine Neigung horizontal zu werden oder wieder aufzusteigen. Bei allen untersuchten Farbstoffen dieser Gruppe geschah die Wanderung bis zu einem ziemlich erheblichen Zusatz von NaOH rein kathodisch; die meisten wurden aber über 8—10 Teile hinaus (manche schon bei 5 Teilen) „partiell anodisch“, in demselben Sinne in dem oben für saure Farbstoffe ein partielles Kathodischwerden geschildert ist (siehe Fig. 3). Nicht anodisch wurden bis zu einem Zusatz von 16 Teilen NaOH/100 (in 20 Teilen) nur Janusrot [164] und Rhodamin 6 GO [472].

Eine Abhängigkeit des partiellen Umschlages von der chemischen Konstitution konnte bei den basischen Farbstoffen nicht festgestellt

⁸⁾ Von sauren Farbstoffen, welche hochkolloid sind und bei Säurezusatz ausflocken, wurde nur Kongo-rot [219] untersucht, und zwar in ziemlich starken Konzentrationen. Bei einem Säurezusatz, der alles Na zu binden imstande war, war die Ausflockung vollständig. Die suspendierten Teilchen bewegten sich nicht mehr im Potentialgefälle. Von der „neutralen“ Lösung bis zur vollkommenen Ausflockung nahm die Geschwindigkeit bei graduellem Säurezusatz dauernd ab!

werden. So wurde das der Formel nach durch den Besitz von drei substituierten Aminogruppen stark basische Methylviolett 6 B [430] schon bei 5 Teilen NaOH partiell anodisch, das Methylenblau [558] mit zwei derartigen Gruppen und das Toluidinblau [592] mit nur einer erst bei 12 Teilen NaOH. Noch später das Thiazin Thioninblau [590], (Fig. 3), während das sehr ähnlich aufgebaute Oxazin Kapriblau (556) mit ebenfalls zwei substituierten Aminogruppen schon bei 10 Teilen umschlug. Am meisten fällt aber das Janusrot heraus, von dem ich wegen einer vorhandenen, allerdings sehr schwach sauren Naphtholgruppe einen frühzeitigen oder sogar vollständigen Umschlag erwartet hatte, das aber überhaupt nicht anodisch wurde.

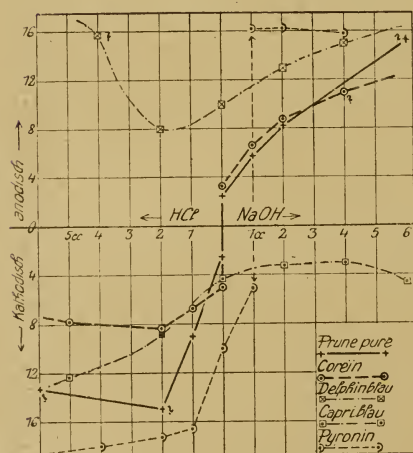
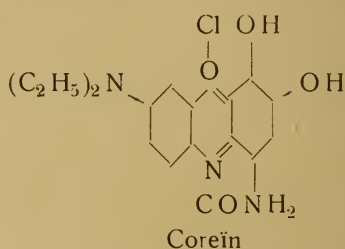
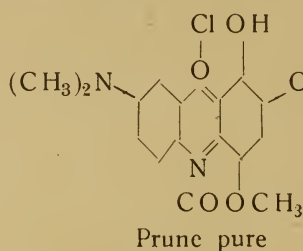


Fig. 4. Kurvenverlauf von drei amphoteren Farbstoffen (Prune pure, Corein und Pyronin). Daneben als Vergleich die Kurve eines sauren (Delphinblau) und eines basischen Farbstoffs (Capriblau). (Vgl. die Legende zu Fig. 2).

Beide lösen sich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Bei Zusatz der für den Cl-Gehalt äquivalenten NaOH-Menge bleibt Prune pure (wenigstens bei schwachen Konzentrationen) in Lösung („freie Säure“). Corein flockt zwar aus, aber bei dünnen Lösungen in so feiner Suspension, daß noch Versuche vorgenommen werden können. Bei Zusatz von einem weiteren

Rein amphotere Farbstoffe: Es handelt sich hier um einige Farbstoffe, welche als Cl-Salze in den Handel kommen und daher als basische Farbstoffe gelten, die aber nur in saurer Lösung rein kathodisch wandern, dagegen in neutraler Lösung nach beiden Seiten und von einem Zusatz von 1–2 Äquivalenten NaOH an (zur Abspaltung des Cl und Bildung eines Na-Salzes) rein anodisch. Bei den meisten dieser Farbstoffe war ein entsprechendes Verhalten nach der Konstitutionsformel erwartet worden; aber nicht bei allen, bei denen es erwartet war, traf es auch ein. Die meisten gehören zur Gruppe der Oxazine. Die besten Beispiele lieferten das Prune pure [565] und das Corein RR [567] (Fig. 4).

Äquivalent NaOH löst es sich wieder. Die sauren Lösungen sind rot, die alkalischen blau. In neutraler Lösung (mit wenig NaCl), wandert Farbstoff sowohl zur Kathode wie zur Anode, und zwar zur ersteren mit rötlicher Farbe, zur letzteren mit blauer Farbe. Nach Abspaltung des Cl wandern sie rein anodisch, bei Zusatz von HCl rein kathodisch (Fig. 4).

Daß die chemische Erklärung des rein Anodischwerdens bei NaOH-Zusatz richtig ist, geht daraus hervor, daß an dem Verhalten im Potentialgefälle nichts wesentliches geändert wurde, wenn z. B. nach Zusatz von zwei Äquivalenten NaOH die Lösung mit destilliertem Wasser auf das zehnfache verdünnt wurde. Nicht die verminderte CH ist schuld an der Umkehr, sondern die Bildung eines Na-Salzes!

Zum Vergleich ist in die Fig. 4 das Verhalten von zwei nahe verwandten Farbstoffen eingetragen, von denen der eine — Kapriblau [556] rein kathodisch wandert, der andere — das Delphinblau [558] rein anodisch. Beide sind ebenfalls Oxazine, besitzen also ein positives O-Atom; der erstere ist ein Chlorid und enthält keine OH-Gruppen, der letztere ist eine Sulfosäure mit einer OH-Gruppe. Das Verhalten dieser Oxazine im Potentialgefälle entspricht also durchaus den nach der Konstitution gestellten Erwartungen.

Ebenso wie Prune pure verhalten sich das schwerlösliche Chlorid des Gallozyanin DH [559], das außer zwei OH-Gruppen noch eine Karboxylgruppe enthält und das Gallinblauchlorid⁹⁾ (ebenfalls schwer löslich) von Geigy [566], das nur eine OH-Gruppe besitzt.

Als amphoter erwies sich auch das Chromviolett [420], ein Triphenylmethan-Farbstoff mit zwei OH- und einer Karboxylgruppe. Genaue Untersuchung ist nicht möglich, da sich der Farbstoff nur in Säuren und Alkalien löst. Im ersten Falle erwies er sich als rein kathodisch, im letzteren als rein anodisch. Merkwürdigerweise erwies sich auch das Pyronin G [468] (Fig. 4) als fast rein amphoter, obwohl ein solches Verhalten nach der Formel nicht zu erwarten war.

Partiell amphotere Farbstoffe: Hierher gehören einige andere Pyronine, von denen nach der Konstitutionsformel erwartet war, daß sie sich rein amphoter verhalten würden. Es sind dies die Chloride des Rhodamins S [471], des Rhodamins G, G extra [477]

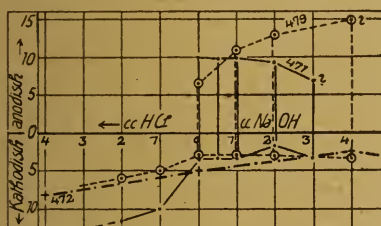


Fig. 5. Kurven der partiell amphoteren Farbstoffe Rhodamin S — und Rhodamin BB extra --(•)--. Zum Vergleich Kurve des basischen Farbstoffs Rhodamin GGO --+-- (vgl. Legende zu Fig. 2 und 4).

und des Rhodamins B, B extra [479]. Alle drei enthalten je eine freie Karboxylgruppe. Diese erteilt eine recht beträchtliche Azidität, wie mit der Gaskette nachgewiesen werden konnte. Sie wandern rein kathodisch in saurer Lösung; in neutraler und alkalischer Lösung dagegen nach beiden Seiten, aber nach der Anode stärker (Fig. 5). Das Rhodamin GGO [472], das mit dem Rhodamin G, G extra im wesentlichen identisch ist, aber durch Bildung des Aethylesters die saure Gruppe verloren hat, wanderte rein zur Kathode (Fig. 5). Das Irisamin G [474], dessen Karboxylgruppe ebenfalls verestert ist,

⁹⁾ Das Gallaminblau von Bayer [566] wanderte schon in neutraler Lösung rein zur Anode. Erst bei stärkerem Zusatz von HCl wurde es kathodisch. Nachfrage bei der Fabrik ergab, daß es sich um ein Bisulfid handelt.

aber einen weniger basischen Charakter hat, war „partiell kathodisch“, d. h. es wandert bei größeren Zusätzen von NaOH nach beiden Seiten.

Einfluß von Neutralsalzen auf die Wanderungsrichtung basischer Farbstoffe: Es wurde oben gezeigt, daß die echten basischen Farbstoffe zur Kathode wandern, aber bei stärkerem Zusatz von NaOH partiell anodisch werden können. Derselbe Effekt wird durch Zusatz größerer Mengen von Neutralsalz erreicht. Zugleich nimmt die Geschwindigkeit der Wanderung zur Kathode deutlich zu. Diese Erscheinung ist in Fig. 6 zur Darstellung ge-

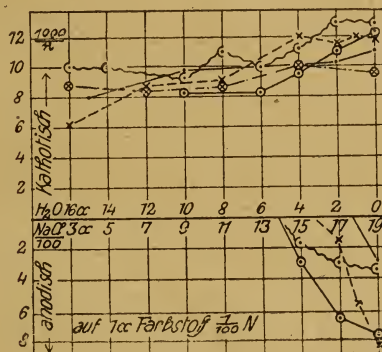


Fig. 6. Einfluß der Neutralsalzkonzentration auf Wanderungsgeschwindigkeit und Wanderungsrichtung von Toluidinblau --x-- in NaCl und --(x)-- in Na₂SO₄, von Methylblau in NaCl — und in Na₂SO₄ —(•)— und von Pyronin —(•)—.

bracht. Methylblau fing z. B. bei Zusatz von 14 ccm $\frac{1}{100}$ n Na₂SO₄ an auch zur Anode zu gehen, bei $\frac{1}{100}$ n NaCl erst bei 18 ccm (auf 20 ccm). Bei Toluidinblau trat die Erscheinung bei NaCl früher ein, als bei Na₂SO₄. (Bei den untersuchten sauren Farbstoffen trat eine derartige Salzempfindlichkeit nicht deutlich zu Tage).

Diese Erscheinung läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß durch Zusatz von Neutralsalzen unter Zurückdrängung der Dissoziation eine Zusammenlegung von Teilchen bewirkt wird und daß sich diese durch Ionenadsorption anders laden als daneben in Ionenform vorhandene Farbstoff-Moleküle. Das gleichartige Verhalten bei alkalischer Reaktion auf die Bildung von Pseudobasen¹⁰⁾ zurückzuführen, liegt also kein hinreichender Grund vor.

¹⁰⁾ Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33, 282 (1900).

„Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide.

Von Gösta Börjeson (Upsala).

(Eingegangen am 6. Febr. 1920.)

Das von R. Zsigmondy begründete Verfahren, durch Goldkeime Goldhydrosol herzustellen, hat auch an anderen Metallen Anwendung gefunden. Lüpko-Cramer¹⁾ hat Silber auf Silberkeimen, Skita und Meyer²⁾ Palladium auf Palladiumkeimen ausreduziert. Außerdem haben Zsigmondy und Lottermoser³⁾ erwiesen, daß Silber durch Goldkeime sich herausreduzieren läßt. Einige Versuche, auch andere Kolloide als Keimflüssigkeiten zu benutzen, sind meines Wissens nicht veröffentlicht.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Teilchengröße der elektrisch hergestellten Kolloide geriet ich auf so kleine Teilchen, daß sie im Ultramikroskop sich nicht auszählen ließen⁴⁾. Ich fiel deshalb auf den Gedanken, die Alkosole der verschiedenen Metalle als Keimflüssigkeiten zur Herstellung von Goldhydrosolen zu benutzen, um ihren Dispersitätsgrad auf diesem Wege zu ermitteln. Da diese Versuche erfolgreich erschienen und da ich weiter auch andere Kolloide in dieser Hinsicht geprüft habe, möchte ich über meine bis jetzt angestellten Versuche einiges berichten.

Als Reduktionsmittel benutzte ich nach dem Verfahren von Doerinc̈kel⁵⁾ Wasserstoffsuperoxyd, welches gemäß den Untersuchungen von Westgren⁶⁾ als zulässig angesehen werden kann.

Metallalkosole als Keimflüssigkeiten.

Einige Vorversuche mit Au- und Pt-Alkosole zeigten, daß die Reduktion glatt und schnell verlief. Der Goldlösung wurde dabei ein wenig Alkohol als Dispersionsmittel der Keime unvermeidlich zugeführt. Es mußte also der Einfluß des Alkohols auf den Reduktionsverlauf geprüft werden. Drei Versuche wurden in dieser Ab-

sicht ausgeführt. In allen Fällen wurde 1 ccm Alkohol 50 ccm 10⁻³ normaler H₂O₂-Lösung zugefügt.

1. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur mit drei Tropfen 30prozentiger H₂O₂ versetzt. Nach 20 Minuten war noch keine Färbung ersichtlich. Nach etwa 1 Stunde hatte sich ein hochdisperses Hydrosol gebildet.

2. Nach dem Zufügen von 3 Tropfen H₂O₂ wurde die Lösung 15 Minuten sich selbst gelassen. Dann wurde sie allmählich über der Bunsenflamme erwärmt. Bei 40° kam die Reaktion deutlich zum Vorschein und es bildete sich schnell ein Hydrosol von etwa 50 μ Radius aus.

3. Nach Erwärmen bis 40° wurden 3 Tropfen H₂O₂ zugefügt und die Temperatur durch schwaches Erwärmen konstant gehalten. Nach 4—5 Minuten bildete sich schnell ein Hydrosol aus, der mit dem Hydrosol im zweiten Versuch identisch war.

Man braucht also den Einfluß des Alkohols bei schnell verlaufender Reaktion nicht zu befürchten, namentlich wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird. Die Temperatur des Wassers betrug bei meinen Versuchen, wo nichts anderes angegeben wird, etwa 25°. Wie unten ersehen wird, verlief die Reduktion bei meinen Versuchen immer viel schneller als wenn nur Alkohol zugegen war.

Die Alkosole wurden nach Svedberg's Methode mit oszillatorischen Entladungen⁷⁾ hergestellt. In den meisten Fällen war während der Zerstäubung das Gefäß des Dispersionsmittels mit Äther und festem Kohlendioxyd abgekühlt, weil einige Metallalkosole, wenn sie bei Zimmertemperatur hergestellt werden, nicht haltbar genug sind.

Die Alkosole wurden, bevor sie als Keime benutzt wurden, mit Alkohol zu der gewünschten Konzentration verdünnt. Aus der so bereiteten Lösung wurde immer 1 ccm dem Reduktionsgemisch zugesetzt. Es war also bei der Reduktion immer 1 ccm Alkohol zugegen.

Die Teilchengröße wurde meistens durch Messen der Fallgeschwindigkeit des obersten

¹⁾ Lüpko-Cramer, Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910).
²⁾ Skita und Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 3579 (1912).

³⁾ R. Zsigmondy u. A. Lottermoser, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 77 (1906).

⁴⁾ Die von C. Benedicks (Kolloidchem. Beih. 4, 229, 1913) gehegte Ansicht, die Hauptmenge der zerstäubten Metalle bestehe aus etwa mikroskopischen Teilchen, ist erfahrungsgemäß unrichtig.

⁵⁾ F. Doerinc̈kel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 344 (1909).

⁶⁾ A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 93, 151 (1915).

⁷⁾ The Svedberg, Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen (Nova acta reg. soc. sc. Upsaliensis [4] 2, Nr. 1, 1907).

Teilchenschichtes nach der Stokes'schen Gleichung ermittelt.

Folgende Bezeichnungen werden angewendet:

T Temperatur

C Kapazität

I Effektive Stromstärke, am Hitzdichtampèremeter gemessen

F Funkenlänge

K Menge der Keimflüssigkeit in ccm, bezogen auf die ursprüngliche Lösung

Au A Die vorrätige 10^{-2} normale Goldchloridlösung

k Gewicht der Keime im zur Teilchenbestimmung hergestellten Hydrosol

p Gesamtgewicht der Teilchen im Hydrosol

Spez. Gewicht der Teilchen

η Viskosität des Wassers

t Zeit der Fallhöhe in Stunden

h Fallhöhe in cm

r Teilchenradius im sedimentierenden Hydrosol in $\mu\mu$

r_k Berechneter Radius der Keime in $\mu\mu$

V Volumina der Flüssigkeiten

G Gewicht der Keime bezugsweise des Goldes in den Reduktionsgemischen.

Gold.

Herstellungsbedingungen:

$T = -70^0$

$C = 0,4 \cdot 10^{-3}$ MF.

$I = 0,35$ Ampère

$F = 0,02$ mm.

Nach 26 Stunden wurde die Konzentration zu 0,145 mg/ccm bestimmt. Nach 14 Tagen war die Konzentration gleich groß. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß erst die Goldlösung Au A mit Wasser verdünnt wurde, dann H_2O_2 und Keimflüssigkeit schnell hintereinander zugeführt.

Die Zusammensetzung der Reduktionsgemische werden durch das folgende Schema ersichtlich:

	V	G
1.	1 ccm Keime	0,145 mg
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	10,00 mg
2.	0,125 ccm Keime	0,0181 mg
	0,875 " Alkohol	9,85 "
	5 " Au A	
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,87 mg

Diese Hydrosole wurden wieder als Keimflüssigkeiten verwendet:

3.	2 ccm Sol 1	0,40 mg	[= 0,0058 mg urspr. Keime]
	5,2 " Au A	10,24 "	
	51,8 " Wasser		
	59 ccm	10,64 mg	
4.	10 ccm Sol 2	1,97 mg	[= 0,00362 mg urspr. Keime]
	7 " Au A	13,79 "	
	63 " Wasser		
	80 ccm	15,76 mg	

Diese Hydrosole wurden 26 Stunden nach der Herstellung des Au-Alkosols verfertigt und die Teilchengröße der Sole 3 und 4 bestimmt. Die folgenden Versuche wurden 14 Tage später ausgeführt.

	V	G
5.	0,1 ccm Keime	0,0145 mg
	0,9 " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,86 mg
6.	0,05 ccm Keime	0,00725 mg
	0,95 " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,86 mg

Aus der Teilchengröße der Sole 3 bis 6 läßt sich nun die Teilchengröße der Keime berechnen, vorausgesetzt, daß spontane Keimbildung ausgeschlossen ist. Es wird nämlich (Bezeichnungen siehe oben)

$$r_k = r \sqrt[3]{\frac{k}{p}}$$

Das Resultat findet sich in Tabelle I. Man bemerke dabei, daß k die zugesetzte Keimmenge im zuerst hergestellten Au-Hydrosol bezeichnet.

Tabelle I. *)

Nr.	K ccm	Sedimentierendes Sol						r_k	Diff.
		k mg	p mg	t Std.	h cm	T	η		
3 (1)	1	0,0058	10,64	40	1,8	12,5 ⁶	0,0122	62	5,0
4 (2)	0,125	0,0036	15,76	40	2,3	12,5 ⁶	0,0122	70	4,3
5	0,1	0,0145	9,86	48	1,0	9 ⁰	0,0133	44	5,1
6	0,05	0,0073	9,86	—	—	9 ⁰	0,0133	55	5,0

Mittelwert $r_k = 4,9 \mu\mu$.

*) Die Viskosität des Wassers war in den Solen 5 und 6 um etwa 5 Proz. erhöht wegen des Gehalts an Alkohol. Die Werte r_k sind dementsprechend korrigiert. Dieselbe Korrektion ist, wo nötig, in den folgenden Versuchsreihen angebracht.

Kadmium und Zink.

Herstellungsbedingungen der Alkosole:

$$T = -70^{\circ}$$

$$I = 1,7 \text{ Ampère}$$

$$C = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ MF.}$$

$$F = 0,25 \text{ mm.}$$

Im Spaltultramikroskop erwiesen die Lösungen neben wenige Submikronen einen Tyndallkegel, der durch Verdünnung auf das 500fache nicht aufgelöst werden konnte.

Kadmium.

Die Konzentration des Cd-Alkosols war nach 30 Stunden 0,94 mg/ccm.

Die Reduktionsgemische enthielten:

	V	G
1.	1 ccm Keimflüssigkeit	0,94 mg
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	10,79 mg
2.	0,2 ccm Keimflüssigkeit	0,19 mg
	0,8 " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	10,04 mg
3.	0,125 ccm Keimflüssigkeit	0,12 mg
	0,875 " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,97 mg
4.	0,1 ccm Keimflüssigkeit	0,094 mg
	0,9 " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,94 mg
5.	0,02 ccm Keimflüssigkeit	0,019 mg
	0,98 " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,87 mg
6.	$\frac{1}{64}$ ccm Keimflüssigkeit	0,0147 mg
	$\frac{63}{64}$ " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,86 mg

Ein Versuch mit 1 ccm des 200mal verdünnten Alkohols ergab ein Hydrosol von höherer Dispersität als Nr. 6 und wurde verworfen.

Die erhaltenen Hydrosole 4 bis 6 konnten direkt durch Sedimentieren bestimmt werden. Die Sole 1 bis 3 wurden aufs neue als Keime nach folgendem Schema benutzt:

	V	G	
7.	1 ccm Sol 1	0,216 mg	[= 0,019 mg urspr. Keime]
	6,3 " Au A	12,40 "	
	56,7 " Wasser		
	64 ccm	12,62 mg	
8.	5 ccm Sol 2	1,00 mg	[= 0,019 mg urspr. Keime]
	5 " Au A	9,85 "	
	45 " Wasser		
	55 ccm	10,85 mg	
9.	6 ccm Sol 3	1,20 mg	[= 0,014 mg urspr. Keime]
	4,2 " Au A	8,27 "	
	37,8 " Wasser		
	48,0 ccm	9,47 mg	

Aus der beobachteten Teilchengröße läßt sich, Kugelgestalt vorausgesetzt, der Radius der Keime berechnen, wenn deren spezifisches Gewicht berücksichtigt wird. Da die Volumina umgekehrt proportional der spezifischen Gewichte sind, ist nämlich

$$r_k = r_{\text{beob.}} \sqrt[3]{\frac{k}{p} \cdot \frac{S}{s}},$$

wenn S und s die spezifischen Gewichte des Goldes und des betreffenden Metalls bezeichnen. Der Einfluß des spezifischen Gewichtes der Keime auf das spezifische Gewicht der daran gewachsenen Goldteilchen wurde nicht berücksichtigt, da in den Goldteilchen die Masse der Keime prozentual sehr klein war.

Zink.

Die Konzentration wurde nach etwa 30 Stunden bestimmt. Das Zink wurde als Oxyd gewogen. Die Konzentration ergab sich zu 0,4 mg/ccm.

Die Reduktionsgemische enthielten:

	V	G
10.	1 ccm Keimflüssigkeit	0,40 mg
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	10,25 mg
11.	$\frac{1}{8}$ ccm Keimflüssigkeit	0,05 mg
	$\frac{7}{8}$ " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,90 mg

	V	G
12.	$\frac{1}{64}$ ccm Keimflüssigkeit	0,0063 mg
	$\frac{63}{64}$ " Alkohol	
	5 " Au A	9,85 "
	44 " Wasser	
	50 ccm	9,86 mg
13.	1 ccm Sol 10	0,205 mg [= 0,008 mg urspr. Keime]
	6,3 " Au A	12,40 "
	56,7 " Wasser	
	64 ccm	12,61 mg

Die Resultate der Bestimmungen finden sich in Tab. II und III wieder.

Tabelle II. Kadmium.

Konzentration der Keimflüssigkeit 0,98 mg/ccm.
T = 12,5°. $\eta = 0,0122$.

Nr.	K ccm	Sedimentierendes Sol					r_k $\mu\mu$	Diff.
		k	p	t Std.	h	r $\mu\mu$		
1 (7)	1	0,019	12,62	40	2,2	68	9,8	0,0
2 (8)	0,2	0,019	10,85	45	1,8	58	9,1	0,7
3 (9)	0,125	0,014	9,48	40	2,1	66	9,9	0,1
4	0,1	0,094	9,94	45	0,8	38	10,9	0,8
5	0,02	0,019	9,87	45	1,8	58	9,6	0,4
6	0,0156	0,015	9,86	40	1,7	59,5	8,1	—

Mittelwert der fünf ersten Bestimmungen $r_k = 9,9 \mu\mu$. In der letzten Bestimmung scheint spontane Keimbildung mit ins Spiel gekommen zu sein.

Tabelle III. Zink.

Konzentration der Keimflüssigkeit 0,40 mg/ccm.
T = 12,5°. $\eta = 0,0122$.

Nr.	K ccm	Sedimentierendes Sol					r_k	Diff.
		k	p	t Std.	h cm	r		
10 (13)	1	0,0080	12,61	15	1,2	82	9,7	-0,1
11	$\frac{1}{8}$	0,050	9,90	56,5	1,2	42	10,1	+0,3
12	$\frac{1}{64}$	0,0063	9,86	15	1,1	78	9,5	-0,3

Mittelwert: $r_k = 9,8 \mu\mu$.

Noch eine Versuchsreihe wurde am Kadmium ausgeführt, um die Resultate nach der Sedimentierungsmethode mit denjenigen, die man durch Auszählen im Spaltultramikroskop erhält, vergleichen zu können.

Herstellungsbedingungen des Alkosols:

T = -70°

C = $12,8 \cdot 10^{-3}$ MF.

I = 1,7 Ampère

F = 0,10 mm.

Die Konzentration wurde nach 36 Stunden bestimmt. 20 ccm des Alkosols enthielten 13,5 mg Cd (als Oxyd gewogen), Konzentration also 0,68 mg/ccm.

Die Au-Hydrosole wurden alle mit den Cd-Keimen ohne Zwischenglieder hergestellt. Die Versuchsergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden finden sich in Tab. IV und V wieder. Das Volumen des Reduktionsgemisches war in allen Fällen 50 ccm, die Goldmenge betrug 9,85 mg.

Tabelle IV. Kadmium.

T = 11°. $\eta = 0,0127$.

Nr.	K	k	p	t	h	r	r_k	Diff.
13	0,2	0,135	9,99	43	0,65	36	11,4	+0,4
14	0,1	0,068	9,92	43	0,85	42	10,7	-0,3
15	0,05	0,034	9,88	43	1,5	55	11,0	0,0
16	0,025	0,017	9,87	43	2,3	68	10,9	-0,1

Mittelwert: $r_k = 11,0 \mu\mu$.

Tabelle V. Kadmium.

Spaltultramikroskop; Bogenlicht.

Zählraum $384^3 \mu$.

n_1 = Teilchenzahl im Zählraum, bezogen auf das unverdünnte Hydrosol

n = Teilchenzahl im betreffenden Hydrosol.

Nr.	K	n_1	n	n/k	Diff.
13	0,2	24,3	$31,7 \cdot 10^{11}$	$15,8 \cdot 10^{12}$	-0,3
14	0,1	12,4	$16,1 \cdot 10^{11}$	$16,1 \cdot 10^{12}$	0,0
15	0,05	6,3	$8,2 \cdot 10^{11}$	$16,4 \cdot 10^{12}$	0,3

Mittelwert: $n/k = 16,1 \cdot 10^{12}$.

Der Wert n/k ist offenbar die Teilchenzahl pro ccm des Kadmium-Alkosols: Da die Konzentration 0,68 mg/ccm betrug, berechnet sich die Teilchenzahl pro g Cd zu

$$N = \frac{16,1 \cdot 10^{12}}{0,68 \cdot 10^{-3}} = 2,36 \cdot 10^{16}$$

und der Radius zu

$$r_k = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{1}{8,66} \cdot \frac{1}{2,36 \cdot 10^{16}}} = \sqrt[3]{1,17 \cdot 10^{-18}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

also

$$r_k = 10,5 \mu\mu$$

in guter Uebereinstimmung mit obigen Resultate.

Bis jetzt wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß jedes Metallteilchen der „Keimflüssigkeit“ als Kern der gebildeten Goldteilchen dient. Die obigen Resultate bestätigen diese Annahme wenigstens insofern, daß die Teilchenzahl der gebildeten Hydrosole proportional der zugefügten

Menge an Metallalkosol sein muß, und zwar innerhalb sehr weiter Grenzen. Sonst würde man nicht bei der Berechnung dieselben Werte der Teilchenradien der „Keime“ wiederfinden. Ich schätze die Beobachtungsfehler der Fallhöhe zu mindestens etwa 10 Proz. Die Radien der sedimentierenden Sole sind deswegen auf 5 Proz. oder etwas mehr unsicher. Die Abweichungen dürften also der Genauigkeit der Methode etwa entsprechen.

Die Cd- und Zn-Teilchen verhalten sich durchaus so wie die Goldteilchen, wenn man sie einer Goldlösung zufügt und mit H_2O_2 reduziert. Ich finde es deshalb berechtigt, sie als wirkliche Keime zu bezeichnen.

Nach den oben angeführten Resultaten ist es wohl kaum zu verwundern, daß auch andere Metalle dieselben Eigenschaften aufweisen wie Kadmium und Zink.

Silber und Kupfer.

Die Alkösole dieser Metalle waren nicht stabil. Sie mußten deshalb sogleich nach der Zerstäubung auf ihre Verwendbarkeit als Keimflüssigkeiten geprüft werden. Die betreffenden Metalle sind so schwer zerstäubt, daß die Konzentration nicht groß genug werden kann, um bequem gewichtsanalytisch bestimmt zu werden. Die Konzentration wurde aus dem Gewichtsverlust der Elektroden berechnet. Der sedimentierende Teil der Sole konnte nicht berücksichtigt werden. Uebrigens scheint dieser bei diesen Metallen sehr klein zu sein.

Silber.

Herstellungsbedingungen:

$$T = -65^{\circ}$$

$$C = 3,2 \cdot 10^{-3}$$

$$I = 1,6 \text{ Ampère}$$

$$F = 0,2 \text{ mm}$$

$$\text{Konzentration: } 0,16 \text{ mg/ccm.}$$

Das Alkosol wurde sogleich nach der Zerstäubung bis auf etwa 0° erwärmt.

Die Reduktionsgemische enthielten:

	V	G
1.	1 ccm Keimflüssigkeit	0,16 mg
	5 „ Au A	9,85 „
	44 „ Wasser	
	50 ccm	10,01 mg
2.	$\frac{1}{8}$ ccm Keimflüssigkeit	0,02 mg
	5 „ Au A	9,85 „
	$44\frac{7}{8}$ „ Wasser	
	50 ccm	9,87 mg

Das Alkosol wurde im zweiten Versuch ausnahmsweise mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt, ehe es der Goldlösung zugefügt wurde. Dies dürfte aber keine Wirkung auf die Reduktion ausüben. Das Sol 1 wurde wieder als Keimflüssigkeit verwendet:

3.	5 ccm Sol 1	1,00 mg	[= 0,016 mg urspr. Keime]
	5 „ Au A	9,85 „	
	45 „ Wasser		
	55 ccm	10,85 mg	

Kupfer.

Herstellungsbedingungen:

$$T = -70^{\circ}$$

$$C = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ MF.}$$

$$I = 1,6 \text{ Ampère}$$

$$F = 0,25 \text{ mm}$$

$$\text{Konzentration: } 0,12 \text{ mg/ccm.}$$

4. Das Alkosol wurde sogleich nach der Zerstäubung, ohne Erwärmen der Goldlösung zugefügt.

Reduktionsgemisch:

	V	G
	1 ccm Keimflüssigkeit	0,12 mg
	5 „ Au A	9,85 „
	44 „ Wasser	
	50 ccm	9,97 mg

5. Das Alkosol wurde erst auf etwa 0° erwärmt und dann bis auf 8 ccm mit Alkohol verdünnt.

Reduktionsgemisch:

	0,125 ccm Keimflüssigkeit	0,015 mg
	0,875 „ Alkohol	
	5 „ Au A	9,85 „
	44 „ Wasser	
	50 ccm	9,86 mg

Beim Versuche 5 erschien das ursprünglich tiefbraune Cu-Alkosol etwas aufgehellt. Es wurde deshalb 10 Minuten gewartet und dann das Sol 6 verfertigt. Dabei erschien die Cu-Lösung in der Durchsicht rötlich-braun, aber vollkommen klar. Auch im reflektierten Lichte konnte keine Trübung wahrgenommen werden.

6. Reduktionsgemisch wie bei 4.

Die bei 4 und 6 erhaltenen Hydrosole wurden wieder als Keimflüssigkeit verwendet.

Reduktionsgemische:

7.	5 ccm Sol 4	1,00 mg	[= 0,012 mg urspr. Keime]
	5 „ Au A	9,85 „	
	45 „ Wasser		
	55 ccm	10,85 mg	

8.	5 ccm Sol 6	1,00 mg	[= 0,012 mg urspr. Keime]
	5 " Au A	9,85 "	
	45 " Wasser		
	55 ccm	10,85 mg	

Die Fallgeschwindigkeit konnte jetzt an den Hydrosolen 5, 7 und 8 bestimmt werden. Die Sole waren alle stabil.

Die Resultate finden sich in Tab. VI wieder.

Tabelle VI.

$$T = 12,5^{\circ} \quad \eta = 0,0122.$$

Metall	Nr.	K	Sedimentierendes Sol					r_k
			k	p	t	h	r	
Ag	3 (1)	1,0	0,016	10,85	42,5	1,75	52	7,1
	2	$\frac{1}{8}$	0,020	9,87	15	2,5	118	18
Cu	7 (4)	1	0,012	10,85	23	0,4	38	5,0
	5	$\frac{1}{8}$	0,015	9,86	68	1,3	40	6,0
	8 (6)	1	0,012	10,85	23	0,8	54	7,8

Diese Resultate sind interessant. Man sieht aus der Tabelle wie das Wachsen der Teilchen mit der Zeit deutlich zum Vorschein kommt. Die Alkosole koagulierten zu einem typischen Gel sehr loser und, besonders von mir bei Kupfer bemerkt, durchsichtiger Struktur. Ich bin deshalb davon überzeugt, daß es sich hier um sehr locker aufgebaute Sekundärteilchen handelt, die einer allmählichen Vergrößerung unterworfen sind. Diese Sekundärteilchen können nun, wie es scheint, so lange sie nicht zu groß geworden sind, als Keime zur Herstellung stabiler Goldhydrosole dienen und somit kann ihre Größe ermittelt werden.

Es wird also möglich sein, die Stufen der Koagulation zu beliebiger Zeit durch Herstellung eines Goldhydrosols zu fixieren, und man wird daher eine Methode haben, diesen Vorgang im amikroskopischen Gebiet zu verfolgen.

Zinn und Wismut.

Die Alkosole dieser Metalle sind so grobdispers, daß sie, wenn stabil (was nicht immer der Fall ist), im Ultramikroskop ausgezählt werden können.

50 ccm einer Goldlösung von gewöhnlicher Konzentration (10^{-3} normal) wurden mit je 1, 0,2 und 0,1 ccm eines 0,5 mg/ccm Substanz enthaltenden Sn-Alkosols als Keimflüssigkeit versetzt. Das feinste Hydrosol war in der Durchsicht blau, in der Aufsicht schwarzbraun. Der zweite Versuch ergab ein ziemlich grobdisperses Hydrosol von erheblich dunklerer Farbe als ein reines Goldhydrosol entsprechender Dispersität.

Der dritte Versuch ergab ein sehr grobes Hydrosol von etwa derselben Farbe wie ein reines Goldhydrosol. Nur das letzterwähnte Sol war soweit stabil, daß eine Schätzung der Fallgeschwindigkeit geschehen konnte.

Es ergab sich:

$$t = 2 \text{ Stunden}$$

$$h = 1,0 \text{ cm}$$

$$T = 11,5^{\circ}$$

$$\eta = 0,0125.$$

Diese Versuchsdaten entsprechen einem Radius von etwa

$$r = 200 \mu\mu.$$

Der Keimradius berechnet sich zu

$$r_k = 200 \sqrt[3]{\frac{0,05}{9,90} \cdot \frac{19,3}{7,3}} = 47 \mu\mu.$$

Vorher hatte ich an einem anderen unter etwas verschiedenen Bedingungen hergestellten Sol den Wert

$$r_k = 59 \mu\mu$$

bekommen, während die Auszählung im Spaltultramikroskop den Wert $55 \mu\mu$ ergab.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Wismut. 1 ccm eines 0,35 mg/ccm Wismutalkosols wurde 50 ccm einer 9,85 mg Gold enthaltenden Goldlösung zugefügt. Das nach der Reduktion entstandene Hydrosol war sehr grob.

$$t = 2 \text{ Stunden}$$

$$s = 18,7$$

$$h = 0,8 \text{ cm}$$

$$k = 0,35 \text{ mg}$$

$$T = 15^{\circ}$$

$$p = 10,2$$

$$\eta = 0,012$$

$$r = 180 \mu\mu$$

$$r_k = 180 \sqrt[3]{\frac{0,35}{10,2} \cdot \frac{18,7}{9,8}} = 76 \mu\mu.$$

Etwa denselben Wert habe ich bei ultramikroskopischen Bestimmungen an Wismutalkosolen erhalten.

Obgleich diese Sole sich nicht dazu eignen, genauere Messungen an ihnen auszuführen, dürften die oben gegebenen Resultate jedoch von einiger Bedeutung sein, wenn man die Methode beurteilen will. Sie zeigen nämlich, daß nicht etwa den gebildeten Zersetzungsprodukten des Alkohols die „Keimwirkung“ zugeschrieben werden kann.

Andere Metalle.

Ich habe schließlich elektrisch hergestellte Alkosole von Quecksilber, Aluminium und Eisen auf ihre Keimwirkung geprüft. Das Antimon koagulierte sogleich nach der Zerstäubung und konnte deshalb nicht verwendet werden.

Das Quecksilberalkosol wurde folgendermaßen hergestellt. Zwei Kupferstäbe wurden mit

Chlorwasserstoffsäure gereinigt und die Enden in Quecksilber getaucht. Es blieb dabei etwas Quecksilber an den Stäben hängen. Die so präparierten Elektroden wurden ins Funkenmikrometer hineingepaßt und der Apparat ins gekühlte Dispersionsgefäß gesenkt. Nach dem Gefrieren des Quecksilbers konnte die Zerstäubung wie gewöhnlich ausgeführt werden. Einige Minuten nach der Zerstäubung wurden 20 ccm zur Konzentrationsbestimmung abpipettiert. Die Konzentration wurde zu 1,1 mg/ccm bestimmt.

1. 1 ccm des Sols wurde wie gewöhnlich 50 ccm einer 10^{-3} normalen Goldlösung zugefügt und das Reduktionsgemisch mit H_2O_2 versetzt. Es bildete sich ein ziemlich hochdisperses Hydrosol, in der Durchsicht tiefviolett, im reflektierten Lichte von brauner Farbe. Die Teilchengröße wurde zu etwa 20–30 $\mu\mu$ Radius geschätzt. Nach einiger Zeit hatte sich am Boden des Kolbens ein schmutziger Niederschlag gebildet, der sich nicht aufschütteln ließ, darauf hindeutend, daß neben den Ultramikronen im Alkosol große Quecksilbertropfen zugegen waren, die Gold an sich genommen hatten.

2. 1 ccm des mit Alkohol auf 8 ccm verdünnten Alkosols wurde in 50 ccm einer 10^{-3} normalen Goldlösung als Keimflüssigkeit gegossen. Das entstandene Hydrosol hatte das normale Aussehen eines Goldhydrosols von etwa 60 $\mu\mu$ Radius. Der Niederschlag war hier unbedeutend.

Eine genauere Bestimmung war hier wegen des Niederschlages nicht so einfach auszuführen wie bei den vorher behandelten Metallen, und ich habe dieselbe nicht gemacht. Die entstandenen Hydrosole waren beständig.

Auch Aluminium- und Eisen-Alkosole verhielten sich bei der Reduktion normal. Es wurde an beiden zwei Versuche mit bezugsweise 1 ccm und $\frac{1}{8}$ ccm der Alkosole als Keimflüssigkeiten gemacht. Das Aussehen der Hydrosole ließ keinen Zweifel daran zu, daß die mit wenigen Keimmengen versetzten Lösungen die größeren Teilchen enthielten. Die erhaltenen Hydrosole koagulierte aber sehr schnell nach der Herstellung.

Ueber die mögliche Wirkungsweise der Metallkeime.

Wenn man unter sich vergleichbare Werte der Zeit der Reduktion erhalten will, muß man nicht nur bei genau konstanter Temperatur arbeiten, es müssen dazu die Bedingungen gleicher Teilchengröße und gleicher Konzentration der verschiedenen Metalle innegehalten werden. Ich

habe eine diesbezügliche Untersuchung nicht durchgeführt. Immerhin können, wie mir scheint, meine Beobachtungen über den Zeitverlauf der Reduktion geeignet sein, Licht über die hier obwaltenden Erscheinungen zu werfen.

Es war mir schon bei den ersten Versuchen auffallend, wie schnell und glatt die Solbildung vorging. Oefters nach weniger als 1 Minute wurde die Färbung der Flüssigkeit sehr deutlich, und in keinem Fall brauchte ich mehr als 5 Minuten warten, bevor das Hydrosol anscheinend sein schließliches Aussehen angenommen hatte. Bei Kupfer und Aluminium war die Flüssigkeit im ersten Versuch schon nach 10 Sekunden rotviolett, bei Silber nach 25, bei Quecksilber nach 30 Sekunden ebenso. Besonders fiel es mir auf, daß, obgleich die Anzahl der Keime bei Zinn sehr klein war, das Sol binnen 1 Minute schon sehr deutlich wurde. Ich habe den Eindruck bekommen, daß die Goldkeime an Schnelligkeit der Wirkung hinter den meisten der geprüften Metalle stehen. Ich sehe in diesem Verhältnis eine Stütze für eine Vermutung, die ich beim Beginn meiner Versuche hegte, eine Vermutung, die in der Tat zum Teil diese Untersuchung veranlaßt hat. Es ist nämlich auffallend, daß von allen Metallen das Gold die niedrigste elektrolytische Lösungstension besitzt. Metallteilchen höherer Lösungstension, einer Goldlösung zugefügt, senden, so meine ich, Ionen in die Lösung und an deren Stelle setzen sich Goldmoleküle auf die Metallteilchen ab: die Amikronen sind vergoldet. Dann wirken sie aber weiter wie gewöhnliche Goldkeime.

Wenn nun die Wirkung in der ersten Phase eine elektrolytische wäre, dann sollte man natürlich erwarten, daß Metalle hoher Lösungstension am schnellsten wirken. Dies war bei meinen Versuchen sicher nicht der Fall. Bei Zink und Kadmium mußte ich etwa 1 Minute warten, bevor die Erscheinung beobachtet wurde. Wenn aber meine Hypothese richtig ist, läßt sich das Verhalten dieser Metalle unschwer erklären. Elektrisch hergestellte Zn- und Cd-Alkosole werden, wenn sie einige Tage oder Wochen (je nach den Herstellungsbedingungen) stehen bleiben, immer blasser und schließlich ganz weiß. Ein bei gewöhnlicher Temperatur hergestelltes Zinkalkosol ist sogar schon nach einigen Stunden vollkommen weiß. Sie werden beide von Kohlensäure und vielleicht auch von anderen Zersetzungsprodukten des Alkohols angegriffen und bilden Karbonate oder Hydrate. Es blieb bis jetzt unentschieden, ob die Metallteilchen von einem Oxydschichtchen bedeckt

sind oder nicht. Ich will jetzt annehmen, daß dies der Fall ist. Dann muß, bevor die „elektrolytische“ Keimwirkung zustande kommen kann, das Karbonat (Hydrat) gelöst werden oder die Metallionen durch das Schichtchen hindusdiffundieren. In beiden Fällen muß eine Verzögerung der Keimwirkung die Folge sein. Das anomale Verhalten der Zn- und Cd-Keime hat mich also nicht veranlaßt, meine Hypothese zu verwerfen; dasselbe hat mich aber davon überzeugt, daß die Teilchen dieser Kolloide von einer Oxydschicht umgeben sind. Ich halte es sogar nicht für unmöglich, durch genauere Beobachtungen über die Zeit der Keimwirkung eine Methode ausfindig zu machen, die Metallultramikronen auf ihre Reinheit zu prüfen.

Andere Kolloide.

Arsentrisulfid.

Die Kolloide wurden nach dem Verfahren von Picton und Linder hergestellt.

A) 0,2 g As_2O_3 wurden in Wasser gelöst und zu 100 ccm verdünnt. Die Lösung war also 10^{-2} normal. Nach dem Erkalten wurde durch die Lösung H_2S -Gas geleitet, nach Bildung des As_2S_3 -Hydrosols der Schwefelwasserstoff mit Wasserstoff vertrieben und das Hydrosol filtriert.

Das Hydrosol war deutlich trüb; im Spaltultramikroskop konnten lichtschwache Submikronen wahrgenommen werden.

Die Konzentration wurde zu 2,3 mg/ccm bestimmt.

Folgende Versuche wurden ausgeführt:

	V	G
1.	0,5 ccm Keimflüssigkeit	1,16 mg
	2,5 „ Au A	4,93 „
	47 „ Wasser	
	50 ccm	6,09 mg
2.	0,2 ccm Keimflüssigkeit	0,46 mg
	2,5 „ Au A	4,93 „
	47,3 „ Wasser	
	50 ccm	5,39 mg
3.	0,1 ccm Keimflüssigkeit	0,23 mg
	2,5 „ Au A	4,93 „
	47,4 „ Wasser	
	50 ccm	5,16 mg

Die Teilchenzahl der erhaltenen Hydrosole wurde durch Auszählen im Spaltultramikroskop bestimmt. Die Teilchengröße der Hydrosole 2 und 3 wurde zum Vergleich auch durch Sedimentieren ermittelt. Dabei mußte wegen des großen Gehalts an As_2S_3 die dadurch bedingte

Änderung des spezifischen Gewichtes berücksichtigt werden. Als spezifisches Gewicht des Arsentrisulfids wurde 3,4 (Auripigment) angenommen.

Tabelle VII.

$$T = 11,5^\circ. \quad \eta = 0,0125.$$

Nr.	K	k	p	s	t	h	r	r_k
2	0,2	0,46	5,39	13,8	42	1,1	57	40
3	0,1	0,23	5,16	16,0	18	0,7	64	38

$$\text{Mittelwert } r_k = 39 \mu.$$

Tabelle VIII.

Spaltultramikroskop; Bogenlicht; Zählraum $384\mu^3$.

Nr.	K	n_1	n	n/k	Diff.
1	0,5	9,5	$12,4 \cdot 10^{11}$	$24,8 \cdot 10^{11}$	-0,1
2	0,2	3,7	$4,8 \cdot 10^{11}$	$24,0 \cdot 10^{11}$	-0,9
3	0,1	2,0	$2,6 \cdot 10^{11}$	$26,0 \cdot 10^{11}$	+1,1

$$\text{Mittelwert } n/k = 24,9 \cdot 10^{11}.$$

In dieser Tabelle bezeichnet n_1 die gefundene Teilchenzahl (Mittelwert aus 100 Zählungen) im Zählraum, bezogen auf das ursprüngliche Goldhydrosol; n die Teilchenzahl im ganzen Goldhydrosol.

Aus der Konzentration des As_2S_3 -Hydrosols und dem Werte n/k, der offenbar die Teilchenzahl der Keimflüssigkeit pro ccm bedeutet, läßt sich die Größe der „Keime“ und, Kugelgestalt vorausgesetzt, deren Radius berechnen. Als spezifisches Gewicht nehme ich wie oben 3,4 an.

Die Teilchenzahl pro Gramm Substanz ergibt sich zu

$$N = \frac{24,9 \cdot 10^{11}}{2,3 \cdot 10^{-3}} = 10,8 \cdot 10^{14};$$

die Teilchenmasse also zu

$$\frac{1}{10,8} \cdot 10^{-14} \text{ g}$$

und

$$r_k = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot 3,4 \cdot 10,8 \cdot 10^{-14}}} = \sqrt[3]{65 \cdot 10^{-18}} \\ = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 40 \mu.$$

B) Das Hydrosol wurde aus $5 \cdot 10^{-4}$ normale As_2O_3 -Lösung verfertigt.

1. Dasselbe war vollkommen klar; der bläuliche Tyndallkegel konnte im Ultramikroskop nicht aufgelöst werden. Qualitative Versuche erwiesen dasselbe Verhalten wie das vorher geprüfte Hydrosol. Konzentration der Lösung: 0,125 mg/ccm. Nur eine Bestimmung wurde ausgeführt.

4. Das Reduktionsgemisch enthielt in 50 ccm	
0,1 ccm Keimflüssigkeit	0,0125 mg
2,5 „ Au A	4,93 „
	4,94 mg

Resultat der Bestimmung: Tabelle IX.

C) Noch eine Versuchsreihe mit einem aus 10^{-4} normaler As_2O_3 -Lösung hergestellten Hydrosol wurde ausgeführt. Konzentration des Sols 0,024 mg/ccm.

Reduktionsgemische:			
	V	G	
5. 5 ccm Keimflüssigkeit		0,12 mg	
2,5 „ Au A		4,93 „	
42,5 „ Wasser			
50 ccm		5,05 mg	
6. 1 ccm Keimflüssigkeit		0,024 mg	
2,5 „ Au A		4,93 „	
46,5 „ Wasser			
50 ccm		4,95 mg	
7. 0,2 ccm Keimflüssigkeit		0,0048 mg	
2,5 „ Au A		4,93 „	
47,3 „ Wasser			
50 ccm		4,93 mg	
8. 0,1 ccm Keimflüssigkeit		0,0024 mg	
2,5 „ Au A		4,93 „	
47,4 „ Wasser			
50 ccm		4,93 mg	
9. 5 ccm Sol 5	0,505 mg	[= 0,012 mg urspr. Keime]	
2,5 „ Au A	4,93 „		
47,5 „ Wasser			
55 ccm	5,44 mg		

In der Tabelle IX bezeichnet n die Normalität der Ausgangslösung bei der Herstellung des betreffenden As_2S_3 -Hydrosols.

Tabelle IX.

$$T = 11,6^\circ. \eta = 0,0125.$$

Nr.	n	k	p	s	t	h	r	r_k	Diff.
4	$5 \cdot 10^{-4}$	0,012	4,94	19,1	18	0,9	66	15,9	—
9 (5)	$1 \cdot 10^{-4}$	0,012	5,44	19,1	41	0,9	43	10,0	—0,6
6	$1 \cdot 10^{-4}$	0,024	4,95	18,9	48	0,8	37	11,3	+0,7
7	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0048	4,93	19,3	48	2,0	59	10,4	—0,2
8	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0012	4,93	11	17,5	0,8	61	6,8	—

Mittelwert aus 5 bis 7 $r_k = 10,6 \mu\mu$.

Im Versuch 8 war die zugesetzte Keimmenge wahrscheinlich zu klein: die spontane Keimbildung ist begonnen, ehe die Solbildung abgeschlossen war.

Man ersieht aus den Versuchsergebnissen, daß die Teilchengröße regelmäßig mit der Konzen-

tration der Lösung von As_2O_3 abnimmt, was übrigens schon von Picton und Linder⁸⁾ bemerkt und von The Svedberg⁹⁾ durch Messungen der Lichtabsorption festgestellt worden ist. Ich will bei dieser Gelegenheit auf einen Zusammenhang der Teilchengröße mit der Konzentration der Ausgangslösung des Arsen-trioxyds die Aufmerksamkeit lenken. Wenn man die Annahme macht, daß die Teilchenzahl pro ccm des gebildeten Hydrosols immer dieselbe wird, so kann man diese Annahme durch Zusammenstellen der obigen Versuchsergebnisse zahlenmäßig prüfen. Wäre nämlich dies der Fall, so müßte, da die Teilchenzahl der Konzentration proportional, der dritten Potenz des Radius umgekehrt proportional ist, der Radius selbst proportional der Kubikwurzel der Konzentration sein, oder

$$\frac{\text{Konzentration}^{1/3}}{\text{Radius}} = C \text{ (konstant).}$$

In der Tabelle X ist eine solche Prüfung durchgeführt.

Tabelle X.

n	r_k gef.	r_k ber.	Diff.		C	C^3
			Abs.	Proz.		
$1 \cdot 10^{-2}$	40	44	—4	—10	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$156 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	15,9	16,1	—0,2	—1,5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$125 \cdot 10^{-9}$
$1 \cdot 10^{-4}$	10,6	9,4	+1,2	12	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$84 \cdot 10^{-9}$

Mittelwert: $C = 4,9 \cdot 10^{-3}$.

Aus diesem Mittelwert ist gemäß obiger Gleichung r_k berechnet. Die Differenzen sind größer als die Beobachtungsfehler. Trotzdem meine ich nicht zu irren, wenn ich behaupte, daß die gemachte Annahme einen Teil der Wahrheit einschließt. Denn während die Konzentration sich im Verhältnis 100:1 geändert hat, ist die Teilchenzahl (die C^3 proportional ist) kaum im Verhältnis 2:1 gesunken.

Antimontrisulfid.

Mit einem klaren Antimontrisulfidhydrosol wurden vier Versuche ausgeführt.

Zu 5 ccm Au A auf 49 ccm mit Wasser verdünnt wurde zugesetzt

1. a) 1 ccm der ursprünglichen Lösung,
b) 1 „ „ „ „
2. 1 ccm der 5 mal verdünnten Lösung,
1 „ „ 25 „ „

⁸⁾ H. Picton, Journ. Chem. Soc. **61**, 114 (1892); H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

⁹⁾ The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912), 27.

Nach der Reduktion mit H_2O_2 wurden die Hydrosole 1 (a und b) als Keimflüssigkeiten nach dem folgenden Schema benutzt:

4.	2 ccm der Lösung Nr. 1	= 0,394 mg Au
5	" 10 ⁻² u. Au-Lösung	= 9,85 "
45	" Wasser	
52 ccm		= 10,24 mg Au

Das Hydrosol 1a wurde dabei nach zweitägigem Stehen als Keimflüssigkeit verwendet, 1b dagegen nach einer Stunde.

Die Hydrosole 2 bis 4 wurden ins Sedimentierungszimmer gestellt und die Fallgeschwindigkeit wie vorher bestimmt.

Das spezifische Gewicht des Sb_2S_3 wurde zu 4,1 gesetzt.

Tabelle XI.

$$T = 9^\circ, \eta = 0,0133.$$

Nr.	K	k	p	s	t	h	r	r _k	Diff.
4 (1a)	1	0,07	10,31	18,8	47	2,0	63,5	20,0	+ 1,0
4 (1b)	1	0,07	10,31	18,8	19	0,75	61	19,2	+ 0,2
2	0,2	0,36	10,21	17,1	46	0,55	35	18,5	- 0,5
3	0,04	0,07	9,92	18,8	23	0,8	57	18,2	- 0,8

$$\text{Mittelwert } r_k = 19,0 \mu\mu.$$

Aus den Bestimmungen 4, bezugsweise 1a und 1b, geht hervor, daß die gebildeten Hydrosole ziemlich beständig waren.

* *

Der Reduktionsverlauf war bei den Versuchen mit Antimontrisulfid und Arsentrisulfid etwas langsamer als wenn Metallkeime angewendet wurden. Die Solbildung kam nach 2 bis 4 Minuten zum Vorschein. Die Wirkungsweise dieser „Keime“ kann wohl nicht hier eine elektrolitische sein. Obgleich eine definitive Erklärung wohl erst nach weitgehenden Untersuchungen gegeben werden kann, will ich nicht darauf verzichten, einige Bemerkungen zu dieser sehr überraschenden Keimwirkung zu machen.

Man kann sich denken, daß die Goldlösung von den Kolloidteilchen adsorbiert wird. Dann würde an den Teilchen eine Konzentrationserhöhung stattfinden und die Reduktion eben an diesen schneller verlaufen als in den anderen Teilen der Flüssigkeit. Die Teilchen würden als eine Art „Adsorptionskeime“ auf die Goldmoleküle wirken. Dieser Gedanke ist den Kolloidforschern nicht ganz fremd; K. Hiege¹⁰⁾ hat, um den Einfluß der kolloiden Kieselsäure auf die Dispersität der gebildeten Goldhydrosole zu erklären, eine solche Annahme hinzugezogen,

¹⁰⁾ K. Hiege, Zeitschr. f. anorg. Chem. 91, 145 (1915).

und R. Zsigmondy¹¹⁾ schließt sich seiner Auffassung an. Demnach könnte diese Art von einer „Keimwirkung“ eigentlich eine sehr allgemeine sein. Ich habe noch nicht sehr viele Kolloide in dieser Hinsicht geprüft. Die von mir angestellten Versuche sollen jetzt besprochen werden.

Mehrere Versuche mit Fe_2O_3 und SiO_2 (die Hydrosole waren etwa 0,1 prozentig) gaben viel größere Sole als zu erwarten war. Die Reaktion verlief sehr langsam. Parallelversuche mit und ohne Zusätze der betreffenden Kolloide erwiesen, daß die Reaktion bei Zusatz von Fe_2O_3 oder SiO_2 kaum schneller vor sich geht als in einer keimfreien Lösung. Die Dispersität war von derjenigen der keimfreien Lösungen nicht zu unterscheiden. Von dem Gedanken ausgehend, daß es sich um eine Adsorptionserscheinung handeln könnte, machte ich folgenden Versuch: 1 ccm SiO_2 -Sol wurde mit Wasser verdünnt, 2 ccm eines sehr hochdispersen Goldhydrosols (AuP) zugefügt und die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt. Nach 20 Stunden wurde die Flüssigkeit mit 5 ccm 10⁻² normaler HAuCl_4 -Lösung versetzt. Zur selben Zeit stellte ich eine Au-Lösung von demselben Volumen und derselben Konzentration her und fügte auch zu dieser 2 ccm AuP zu. Nach dem Zusetzen von einigen Tropfen H_2O_2 erfolgte die Reduktion in beiden Lösungen gleich schnell, und die entstandenen Hydrosole zeigten genau dasselbe Aussehen. Ein mit dem Sb_2S_3 -Sol in derselben Weise ausgeführter Versuch ergab dasselbe Resultat. Diese Versuche deuten darauf hin, daß wenigstens fertiggebildete Goldteilchen nicht von den betreffenden Stoffen in höherem Maße adsorbiert werden. Sonst würde die Dispersität in den betreffenden Versuchen verschieden ausfallen müssen.

Ich habe schließlich Gelatine, Gummiarabikum, Kongorot und kolloide Zinnsäure (mit NH_3 peptisiert) als „Keimflüssigkeiten“ geprüft. Alle gaben negatives Resultat. Meine Versuche über die mögliche Keimwirkung von kolloidem Schwefel sind nicht abgeschlossen, dieselben sind aber entschieden positiv ausgefallen, was überraschend ist angesichts der Erfahrungen von K. Hiege¹²⁾.

Es sei noch hervorgehoben, daß K. Hiege¹³⁾ betreffend den Einfluß von SiO_2 auf die Dispersität andere Erfahrungen gemacht hat als ich.

Upsala, Januar 1920.

Physikalisch-chemisches Institut.

¹¹⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Auflage (Leipzig 1918), 212.

¹²⁾ K. Hiege, loc. cit. ¹³⁾ K. Hiege, loc. cit.

Periodische Niederschlagsbildung und Elektrolytfällung.

Von Franz Sekera (Wien).

(Eingegangen am 9. März 1920.)

Gelegentlich des Studiums des autokatalytischen Verlaufes der Elektrolytkoagulation fanden H. Freundlich und E. Schucht¹⁾ die Möglichkeit, auch die periodische Niederschlagsbildung von ähnlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten. Durch diese Andeutung angeregt, ging der Verfasser daran, das Liesegang'sche Phänomen parallel mit Versuchen über die unregelmäßigen Reihen bei der Elektrolytfällung zu studieren und kam auf diesem Wege zu deutlichen Analogien, die es gestatten, die Schichtenbildung als periodische Elektrolytfällung zu erklären. Nichtsdestoweniger muß man im Auge behalten, daß eine Reihe anderer Momente in Betracht kommen, die ihrerseits das Wesentliche verschleiern und vor allem quantitative Eingriffe erschweren.

Die Fragestellung des Problems ist eine zweifache: in erster Linie interessieren uns die Bedingungen für das Zustandekommen der periodischen Niederschlagsbildung, an zweiter Stelle der Mechanismus des Vorganges. Beide Fragen müssen dann auch Aufschluß geben über die Gründe, die für die Seltenheit des Phänomens verantwortlich sind. Neben den allgemein üblichen Diffusionsversuchen in Gallerten (Röhren- und Plattenanordnung) wurden solche in kapillaren Röhren, dann auch in solchen Medien untersucht, die in kapillare Räume zergliedert waren. (Geglühter Quarzsand, Kieselgur, Filterpapier usw.) Im letzteren Falle ist die Spezifität des gallertigen Mediums ausgeschaltet; auch entsprechen die Verhältnisse viel eher jenen, die den Petrographen interessieren. Während in Gallerten nur wenige Niederschlagsbildungen periodisch verlaufen, erhält man beispielsweise in Kieselgur weit allgemeinere Anhaltspunkte; an einer großen Reihe von Schwermetallsulfiden und -karbonaten konnte dort die periodische Niederschlagsbildung studiert werden.

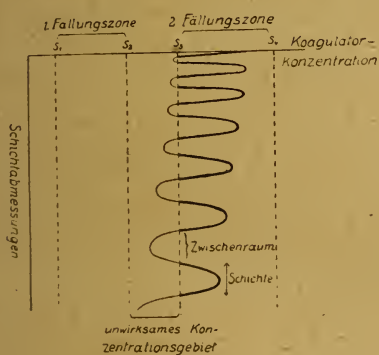
Die Niederschlagsbildung durchläuft eine kontinuierliche Reihe von Dispersitätsgraden, sie führt in jedem Fall über die kolloiden Dimensionen. Im gallertigen Diffusionsmedium, wo die Emulsoidteilchen der Gallerte als Schutzkolloid wirksam sind, macht der Aufbau des Reaktionsproduktes bereits im kolloiden Dimen-

sionsgebiet halt. Im Diffusionsgebiete des in die Gallerte eindringenden Ions erhält man also eine gleichmäßige Aufteilung des kolloiden Reaktionsproduktes. Dieses Kolloid wird durch die Einwirkung der Salzlösungen koaguliert: die Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions durch die Kolloidteilchen führt nicht nur zu größeren Dimensionen, sondern auch zu einer wesentlichen Verminderung der elektrischen Ladung der Teilchen. Die gegenseitige elektrostatische Abstoßung wird von der Massenanziehung überwunden, und es beginnt die autokatalytisch verlaufende Verschmelzung der Adsorptionskomplexe zu den Niederschlagsteilchen. Neben der Natur des koagulierenden Ions ist seine Konzentration von besonderer Bedeutung. Bei einer gewissen minimalen Konzentration, dem Schwellenwert, beginnt die Ausfällung und steigt mit anwachsender Konzentration, bis bei einem Konzentrationsoptimum ein Fällungsmaximum erreicht wird. Schreitet man in der Konzentrationserhöhung fort, so tritt infolge Peptisation eine Verminderung der fällenden Wirkung ein, bis sie schließlich ausbleibt. Erst bei weiterer Erhöhung der Koagulatorkonzentration gelangt man wieder über einen Schwellenwert in eine zweite Fällungszone, die abermals bei einem Konzentrationsoptimum ein Fällungsmaximum ergibt. Auf diese Weise schließt sich eine Fällungszone an die andere, immer ein wirkungsloses Konzentrationsgebiet dazwischenschaltend. Jede weitere Fällungszone umschließt dabei ein größeres Konzentrationsgebiet. (Unregelmäßige Reihe.)

In unseren Fällen, wo eine Salzlösung in eine zweite hineindiffundiert, sind naturgemäß beide an der Kolloidfällung beteiligt. Interessieren wir uns vorerst für die koagulierende Wirkung jenes Ions, das sich von Haus aus im Diffusionsmedium (z. B. Gallerte) befand. Es ist ständig im Ueberschuß vorhanden, und kommt also immer früher mit dem gebildeten Kolloid in Berührung, als das von außen eindringende Ion. Wie bereits erwähnt wurde, bildet die eindringende Salzlösung in ihrem Diffusionsbereich das kolloide Reaktionsprodukt; dieses wird durch die noch vorhandenen Ionen koaguliert, so daß man mit dem Eindringen der Salzlösung ein Vordringen des Niederschlages verfolgen kann. Plötzlich macht

¹⁾ H. Freundlich u. E. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 660 (1913).

die Niederschlagsbildung halt. Wohl sieht man an farbkraftigen Kolloiden, daß die Reaktion weiter fortschreitet, aber die kolloiden Teilchen werden nicht gefällt. Was ist die Ursache? — Offenbar wird der Schwellenwert nicht erreicht. Die Bildung des unlöslichen Reaktionsproduktes führt zu einem bedeutenden Konzentrationsgefälle zwischen dem Reaktionsraum und der angrenzenden Schicht; es kommt zu einem entsprechend raschen Ausgleich, durch den die Konzentration in der Nachbarschicht vermindert wird. Auch diese Verarmung wird wieder ausgeglichen, aber gegebenenfalls kann die Reaktion schneller vordringen, als dieser Ausgleich erfolgt. Dann fehlt unter Umständen die zur Fällung notwendige Ionenkonzentration und es bleibt die Niederschlagsbildung aus. Erst bei weiterem Vordringen der Reaktion trifft das gebildete Kolloid wieder genügend hohe Konzentrationen des Koagulators an, um gefällt zu werden; dort setzt eine zweite Niederschlagsschicht ein. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrere Male. Die Zwischenräume (d. i. nicht gefälltes Kolloid) werden immer größer, da ja die Koagulatorkonzentration immer geringer, daher der Konzentrationsausgleich immer träger wird, so daß das einwärts diffundierende Ion immer weiter wandern muß, ehe das gebildete Kolloid gefällt wird.



Das nebenstehende schematische Diagramm läßt den Mechanismus des Vorganges klar erkennen. Die Abszisse kennzeichnet die Koagulatorkonzentrationen; die Ordinate enthält die Schichtabmessungen. Wie bereits ausgeführt wurde, gliedert sich die Abszisse in Fällungszonen und wirkungslose Konzentrationsgebiete der unregelmäßigen Reihe; jede Fällungszone wird durch zwei Schwellenwerte (s_1 , s_2 und s_3 , s_4 usw.) abgegrenzt. Dabei umfaßt jede weitere Fällungszone ein größeres Konzentrationsgebiet. — Die durch die „Saugwirkung“ des

Reaktionsraumes bedingten Konzentrationschwankungen umfassen ein Konzentrationsgebiet, das mit fortschreitender Reaktion sich in der Richtung der Konzentrationsverminderung verschiebt; daher der transversable Verlauf der Schlangenlinie. Die Schichtabmessungen werden aus bereits erwähnten Gründen ständig größer. Das Wesentliche für die Periodizität der Koagulation ist, daß die, die Koagulatorkonzentrationen darstellende Schlangenlinie von einer Schwellenwertkoordinate geschnitten wird; mit anderen Worten: die Konzentrationsschwankungen müssen einen Schwellenwert umschließen. Jeder Schnittpunkt der Schwellenwertkoordinate mit der Konzentrationskurve kennzeichnet einen Wechsel zwischen Niederschlagsschicht und Zwischenraum. Die stark ausgezogenen Kurventeile deuten die Koagulation an.

Eine Frage ist nun noch offen: warum tritt die Schichtenbildung nur innerhalb sehr eng begrenzter Konzentrationsbedingungen auf? Mit Rücksicht auf die Diffusion sollte man meinen können, daß bloß ein bestimmtes Verhältnis der Konzentrationen gefordert wird, um ein günstiges Diffusionsbild zu schaffen. Hier handelt es sich nicht nur um das Verhältnis, sondern auch um den Zahlenwert der Konzentrationen; man muß nur folgendes bedenken: umfassen die Konzentrationsschwankungen keinen Schwellenwert, d. h. bewegen sie sich innerhalb einer Fällungszone der unregelmäßigen Reihe, ohne einen der abgrenzenden Schwellenwerte zu überschreiten, so wird das gebildete kolloide Reaktionsprodukt kontinuierlich gefällt und wir beobachten eine ungeschichtete Niederschlagsbildung. Man muß zugeben, daß dieser Fall weit allgemeiner zutrifft, als jener, wo die Konzentrationsschwankungen einen Schwellenwert umschließen.

Ähnliche Ueberlegungen betreffen die koagulierende Wirkung der von außen eindringenden Salzlösung. Letztere kommt ja mit den kolloiden Teilchen der Zwischenräume in innigen Kontakt. Es bestehen nun zwei Möglichkeiten: entweder die Konzentration des koagulierenden Ions dieser Salzlösung gehört einer Fällungszone der unregelmäßigen Reihe an, dann wird das Kolloid der Zwischenräume gefällt, und die periodische Schichtenbildung verwischt. Liegt dagegen die Koagulatorkonzentration in einem wirkungslosen Konzentrationsgebiet der unregelmäßigen Reihe, so bleibt der Schichtenbau erhalten, denn die kolloiden Teilchen der Zwischenräume werden nicht ausgefällt. Daß der letztere Fall seltener vorliegen wird, als jener, bei dem die Koagu-

latorkonzentration einer Fällungszone angehört und das Kolloid in den Zwischenräumen ausgeflockt wird, geht daraus hervor, daß die Fällungszonen der unregelmäßigen Reihe ein weit größeres Konzentrationsgebiet umfassen, als die wirkungslosen Zonen. Wenn man diese Möglichkeiten in Betracht zieht, ist die Seltenheit der periodischen Niederschlagsbildung recht gut verständlich. Dazu kommt noch der oft sehr geringe Stabilitätsgrad vieler Dispersoide; in den meisten Fällen sind die wirkungslosen Gebiete der Fällungsreihe gar nicht erkennbar, so daß im besten Fall die „Zwischenräume“ nur von einem weniger dichten Koagel erfüllt sind, als die Niederschlagsschichten.

Zu der primären Wirkung der Koagulation tritt noch ein sekundärer Prozeß, dessen Geschwindigkeit von der Löslichkeit des „unlöslichen“ Niederschlages abhängt. Wenn der Unterschied des Dispersitätsgrades noch so gering ist, so haben doch die größeren Teilchen die Tendenz auf Kosten der kleineren zu wachsen; die letzteren besitzen ja eine größere Lösungstension. So entwickelt sich aus dem Reaktionsraum mit größeren Teilchen eine Niederschlagsschicht auf Kosten jenes Reaktionsraumes, dessen Teilchen entsprechend der geringeren Konzentration der Reaktionskomponenten kleiner ausgefallen sind, und der zum substanzarmen Zwischenraum wird.

Der eben besprochene sekundäre Vorgang tritt sehr deutlich bei der rhythmischen Kristallisation hervor. Auch die Kristallisation führt über kolloide Dimensionen. Die Bedingung der Periodizität liegt hier an folgendem: die auf Glasplatten aufgegossene Gallerte²⁾ trocknet

²⁾ Versuchsanordnung von Küster. — Das Phänomen kann auch beim Auskristallisieren in flachen Schalen beobachtet werden.

erfahrungsgemäß von einem der Plattenränder aus; in dieser Richtung dringt auch der Kristallisationsprozeß vor. Ihm entgegen bewegt sich die ausgleichende Diffusion. Erfolgt der Ausgleich der Konzentrationsgefälle nicht so rasch, als in der entgegengesetzten Richtung das Eintrocknen mit der Kristallisation vordringt, dann ist die Bedingung geschaffen, daß abwechselnd größere und kleinere Kristallkeime entstehen. Die letzteren fallen den ersteren zum Opfer und so entstehen auf diese Weise Kristallzonen.

Von dem soeben besprochenen Vorgang des rhythmischen Auskristallisierens ist die Bildung geschichteter Kristalle zu unterscheiden. Aus einer gemeinsamen Lösung von Kalium- und Ammoniumalaun erhält man geschichtete Kristalle. Die beiden Stoffe bauen abwechselnd ein Kristallindividuum auf. Im Sinne der Theorie der Keimisolierung von Liesegang bildet sich um den wachsenden Kristall ein Hof verminderter Konzentration, die keine Moleküle abzusetzen vermag. Die Diffusionsträgheit wird nun vom zweiten Reaktionspartner ausgenutzt und es kommt zu einer Absetzung des letzteren an den Kristallflächen des ersten Stoffes. Neuerliche Hofbildung wechselt wieder die Rollen und es entstehen auf diese Weise überaus zart geschichtete Kristalle. Die Bedingungen für dieses Phänomen sind sehr eng begrenzt: die metastabilen Uebersättigungsgrenzen der beiden Reaktionspartner müssen sehr nahe beisammen liegen, wenn sie die doch sehr klein dimensionierte Hofbildung und deren Konzentrationsgefälle differenzieren sollen.

Wien, März 1920.

*Chemisches Seminar
an der Technischen Hochschule.*

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen, III.

Von R. Haller (Großenhain).

(Eingegangen am 7. März 1920.)

In einer meiner früheren Arbeiten¹⁾ hatte ich mich eingehend mit der substantiven Färbung beschäftigt. Ich gelangte damals zu der Anschauung, daß die substantive Färbung auf die Bildung einer Adsorptionsverbindung Faser-Farbstoff zurückzuführen sei. Zu dieser Erkenntnis gelangte ich unter anderem durch die Beobachtung, daß Färbungen, wenn wir diese

Bezeichnung auch für das Zusammentreten von anderen Substraten als Zellulose mit Farbstoffen beibehalten wollen, von Bariumsulfat, Aluminiumhydroxyd einerseits und solche von Baumwolle andererseits mit Primulin, sich insofern vollkommen übereinstimmend verhielten, als man mit dem Farbstoff auf allen den angeführten Substraten vollkommen gleichartige Reaktionen vornehmen konnte. Man war imstande, das Primulin zu diazotieren, mit Phenolen zu außer-

¹⁾ Färber-Zeitung 1914, Heft 15 u. 16.

ordentlich vergrößerten Molekülen zu kuppeln, man konnte die Diazoverbindung in allen Fällen durch geeignete indifferente Mittel vom Substrat trennen und sie dann in isoliertem Zustand genau so mit Naphthol kuppeln, wie wenn sie nie, weder mit Bariumsulfat, Aluminiumhydroxyd oder Baumwolle in Verbindung gestanden hätte. Schon zu jener Zeit begann ich zu vermuten, daß sich derartige Verbindungen sehr den rein mechanischen Gemengen nähern müssen und diese Vermutung wurde nach eingehender Beschäftigung mit dem Gegenstand durch eine Reihe von späteren Untersuchungen zur Gewißheit²⁾. Im allgemeinen war der Zweck und das Ziel aller dieser Arbeiten, festzustellen, in welcher Weise sich die Adsorptionsverbindungen verhalten werden, wenn die eine Komponente, der Adsorbent, chemischen Veränderungen unterworfen wird. Außerdem konnte bei derselben Gelegenheit Material gesammelt werden, um die Anschauung zu stützen, daß insbesondere die substantive Färbung als Adsorptionsverbindung aufzufassen sei, was durch Aufsuchen möglichst zahlreicher Analogien mit zweifellosen Adsorptionsverbindungen ermöglicht werden sollte. In gleicher oder ähnlicher Weise verhalten sich eine ganze Anzahl Farbstoffe, welche man als Diazotierungsfarbstoffe zu bezeichnen pflegt. Ob auch alle diejenigen direkten Farbstoffe hierher gehören, deren Echtheit oder Nuance günstig durch eine Nachbehandlung mit Chromaten oder Kupfervitriol beeinflusst wird, muß einer näheren Untersuchung vorbehalten bleiben.

In gewisser Hinsicht sind auch die Indigofärbungen und die mit den indigoiden Farbstoffen hergestellten Nuancen zu dieser Kategorie zu zählen. Die primäre Färbung besteht in der Bildung des Adsorptionskomplexes Indigoweiß-Faser, welche dann durch eine Nachbehandlung durch den Sauerstoff der Luft in Indigo zurückverwandelt wird. Auch hier hat man die chemische Veränderung eines primären Adsorptionskomplexes, ohne jede Veränderung des physikalischen Zustandes.

Um noch ein Beispiel zu nennen, sei noch der basischen Färbung gedacht. Die Faser wird hier zunächst mit dem Komplex Tannin-Antimon beladen, welcher dann im Färbebad noch den Farbstoff aufnimmt, der in den genannten Komplex eintritt, ohne daß im Grunde am Zustand der Adsorptionsverbindung das geringste geändert wird.

Andererseits können wir Adsorptionskomplexe trennen, ohne das Substrat weder physikalisch noch chemisch in der mindesten Weise zu modifizieren. Ein hierher passendes Beispiel wäre der Vorgang des Aetzens von Indigofärbungen mit Hydrosulfiten. Der Indigo wird durch diese Verbindung zunächst in Indigoweiß übergeführt, welches sich aber, bei Anwendungen der neuen Leukotropverfahren sofort mit der in der Druckfarbe befindlichen sulfierten Alkarylverbindung zu einer orangegefärbten Verbindung vereinigt, welche in schwachem Alkali löslich ist und vollständig von der Faser entfernt werden kann. An den bedruckten Stellen wird also die rein weiße Zellulose der Baumwollfaser zum Vorschein kommen. Versuche haben ergeben, daß die Baumwollfaser nach diesem sogenannten „Aetzprozeß“ in keiner Weise verändert worden ist.

Man kann bei diesen Aetzungen noch weiter gehen und an Stelle des veränderten Indigo einfach einen anderen Farbstoff setzen, welcher der Einwirkung von Hydrosulfit widersteht. Als solche kommt hauptsächlich basische Farbstoffe, wie Methylenblau, Thioflavin und die Rhodamine in Betracht, welche gemeinsam mit dem Aetzmittel und Tannin auf Indigo „Buntätzungen“ erzeugen. Man löst also einerseits den auf der Faser adsorbierten Indigo vom Substrat weg, um gleichzeitig an derselben Stelle die Bildung einer Adsorptionsverbindung vollkommen verschiedener Art hervorzurufen.

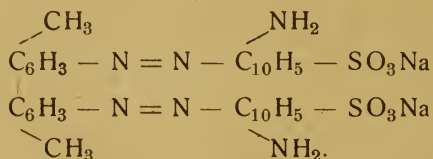
Wir erkennen aus all dem Vorstehenden, daß bisher lediglich diejenigen Verhältnisse studiert wurden, welche sich durch Beeinflussung des Adsorbenden ergaben. Es müßte aber außerordentlich interessant sein, zu erfahren, in welcher Weise eine Adsorptionsverbindung sich verhält, wenn der Adsorbent chemischen Veränderungen unterworfen wird.

Derartige Untersuchungen verlangen nun vor allen Dingen einen geeigneten Adsorbenten. Derselbe muß so beschaffen sein, daß mit ihm möglichst zahlreiche chemische Veränderungen vorgenommen werden können. Bariumsulfat beispielsweise, obwohl als Adsorbent vorzüglich geeignet, entspricht doch nicht den geschilderten Anforderungen, da diese Substanz unter den in Betracht fallenden Verhältnissen chemisch kaum beeinflussbar ist. Ich habe zu meinen Versuchen das Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ gewählt, das als Adsorbent für substantive Farbstoffe gut geeignet, auch zahlreichen chemischen Veränderungen zugänglich ist.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 22, 113 (1918); 24, 56 (1919).

Es sind eine ganze Anzahl von Reaktionen, welche hier in Betracht kommen. Zunächst die Ueberführung des Hydroxyds in das Sulfid, das Karbonat, das Einleiten von Schwefelwasserstoff bzw. Kohlensäure. Dann gelingt es durch Versetzen der Suspension des Bleihydroxyds mit Schwefelsäure oder Salzsäure dasselbe in das Sulfat ein Chlorid überzuführen. Dann ist auch die Umwandlung in das Chromat, durch Zusatz von Bichromaten möglich, also lauter Reaktionen, bei welchen das Endprodukt wiederum ein unlöslicher Körper ist. Andererseits führt ein Zusatz von Alkalien das unlösliche Hydroxyd in das lösliche Plumbit über. Die chemische Veränderungsfähigkeit ist also außerordentlich vielseitig ausgeprägt, was unseren Absichten nur zu statten kommen kann.

Als Adsorbend wurde das Baumwollrot 4 B X (B) verwendet, und zwar in einer Lösung von 1⁰/₁₀₀:



Schüttelt man eine Suspension von Bleihydroxyd in dest. Wasser mit einer gewissen Menge der Farbstofflösung, so wird man rasch an der Rotfärbung des Niederschlages, dann an dem Farbloswerden der überstehenden Flüssigkeit die eingetretene Adsorption feststellen können. Unter dem Mikroskop zeigt die Adsorptionsverbindung körnige Beschaffenheit und eine gelbrote Farbe. Der Farbstoff befindet sich auf dem Substrat, ebenso wie bei den Baumwollfärbungen als Na-Salz fixiert. Der Kürze halber werde ich diese Verbindung Bleihydroxyd-Baumwollrot mit Lack I bezeichnen.

Mit diesem Lack I wurden nun eine Anzahl Versuche gemacht, die bezweckten zu studieren, in welcher Weise sich die Adsorptionsverbindung bzw. der Adsorbend verhält, wenn der Adsorbent, das Bleihydroxyd, chemisch verändert wird.

Zunächst wird uns interessieren, was aus dem Farbstoff wird, wenn das Substrat in Lösung gebracht wird. Eine geringe Menge des Lack I wurde in wässriger Suspension mit Essigsäure versetzt bis zur schwach sauren Reaktion. Nach erfolgter Lösung hat die Flüssigkeit eine rotbraune Farbe angenommen. Nach dem Filtrieren scheidet Natronlauge aus dem Filtrat normalerweise das absolut farblose Bleihydroxyd wieder aus, während auf dem Filter zweifelsohne ein Gemisch des ausgeflockten Farbstoffes mit der

Farbstoffsäure, herrührend von der Wirkung des geringen Säureüberschusses, zurückbleibt. Beim Auswaschen färbt sich der Filtrerrückstand rasch rein rot, sofort auf Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak; unsere oben geäußerte Vermutung ist demnach bestätigt. Bei weiterem Auswaschen geht der Farbstoff vollkommen gelöst durchs Filter.

Auch durch Aetzkalkalien gelingt es, das Bleihydroxyd als Plumbit in Lösung zu bringen. Eine Suspension von Lack I in destilliertem Wasser mit Aetznatronlauge so lange versetzt, bis das Substrat in Lösung gegangen, hinterläßt den Farbstoff in Form von roten Flocken, ausgeflockt durch die Wirkung des Natriumplumbits. Abfiltriert und auf dem Filter ausgewaschen geht das Baumwollrot sukzessive in Lösung und durchs Filter ins Filtrat.

Versetzt man eine Suspension des Lack I mit Schwefelsäure, so färbt sich die Suspension blau, setzt sich auch vollkommen zu Boden, ohne daß die überstehende Flüssigkeit auch nur spurenweise gefärbt bleibt. Auf dem Filter ausgewaschen, nimmt der blaue Niederschlag nach und nach wieder rote Farbe an, ohne daß aber auch nur in geringen Mengen das Baumwollrot durchs Filter gehen würde. Die Baumwollrotsäure bleibt also merkwürdigerweise auf dem sich bildenden Bleisulfat adsorbiert, ebenso erfolgt keinerlei Trennung bei der sukzessiven Umwandlung der Säure in den Farbstoff. Wir haben also hier den interessanten Fall, daß die Adsorptionsverbindung Bleihydroxyd-Baumwollrot sich nicht spaltet, wenn sowohl Adsorbent als auch Adsorbend chemischen Veränderungen unterworfen wird; auch dann nicht, wenn der veränderte Adsorbend in den ursprünglichen Zustand übergeführt wird, wobei nachzuholen wäre, daß Bleisulfat das Baumwollrot engerisch adsorbiert.

Weiter wurde das Verhalten des Adsorptionskomplexes, wie er im Lack I vorliegt, studiert, wenn die Umwandlung der Adsorbenten, des Bleihydroxyds, in Bleisulfid erfolgt. Man leitet in die Suspension Schwefelwasserstoff so lange ein, bis die Umwandlung vollkommen vollzogen, die Flüssigkeit intensiv und dauernd nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Farbe des suspendierten Lackes verändert sich in schwarzbraun, der Niederschlag setzt sich rasch ab und läßt über sich eine schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit stehen. Nähere Untersuchung derselben ergibt, daß die Färbung nur von außerordentlich geringen Mengen Farbstoff herrührt.

Bleisulfid in Suspension adsorbiert das Baumwollrot in sehr bedeutendem Maße.

Salzsäure auf die Suspension von Lack I einwirken lassen, ergibt sofortige Blaufärbung. Kochen bewirkt Lösung des Bleichlorids, während die Farbstoffsäure in blauen Flocken in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Beim Erkalten kristallisiert das Bleisalz aus und setzt sich rasch zu Boden, überlagert von einer Schicht der Farbstoffsäureflocken.

Weil Bleichromat für das Baumwollrot nicht als Adsorbent wirkt, so war zu erwarten, daß bei Umwandlung des Substrates wie Lack I in das Chromat, die Adsorptionsverbindung gespalten werde. Tatsächlich gibt eine mit einer Lösung von Natriumbichromat versetzte Suspension des Lack I beim Kochen einen orangefelben Niederschlag und eine tief rote, überstehende Lösung, welche letztere sich nach Zusatz von Säure tief blau färbt. Die Trennung des Farbstoffes vom Bleichromat hat also tatsächlich stattgefunden.

Außerordentlich interessant ist das Verhalten des Lack I gegenüber Baumwolle. Gibt man in eine Suspension in destilliertem Wasser etwas gebleichte Baumwolle, und erhitzt dann zum Kochen, so wird man finden, daß nach gründlichem Auswaschen der Faser, dieselbe eine Rosafärbung angenommen hat. Wiederholt man den Versuch unter Zusatz von etwas Kochsalz, so wird diese Färbung wesentlich intensiver sein. Macht man nun einen blinden Versuch, das Kochen der Suspension der Adsorptionsverbindung allein ohne Baumwolle, so wird nach dem Absetzen ersterer, das überstehende Wasser absolut ungefärbt bleiben. Es hat also tatsächlich die Anwesenheit der Baumwolle Veranlassung zur teilweisen Spaltung des Adsorptionskomplexes gegeben.

Erinnert man sich bei dieser Gelegenheit der Erscheinung, daß in substantiven Farbstoffen gefärbte Baumwolle mit ungefärbter gemeinsam in Wasser gekocht, auch die letztere nach und nach eine deutliche Färbung annimmt, so müssen wir zugeben, daß beide Vorgänge außerordentlich viel analoges haben. Es ist dies ein Argument mehr für die Anschauung, daß wir auch die substantiven Baumwollfärbungen als Adsorptionsverbindungen anzusehen haben.

Die Wirkung des Kochsalzes wird nicht recht erklärlich, will man nicht annehmen, daß eine Umsetzung mit dem Bleihydroxyd in folgender Weise stattfindet:



Kocht man Bleihydroxyd in Suspension, läßt

absetzen und prüft nun die überstehende klare Flüssigkeit mit Phenolphthalein, so ist keinerlei Rotfärbung zu beobachten. Nach Kochsalzzusatz aber, und wiederholtem Kochen, färbt sich Phenolphthaleinpapier intensiv rot. Die Umsetzung im obigen Sinne hat also tatsächlich stattgefunden und da, wie wir ja gesehen haben, das Bleichlorid keine adsorbierenden Wirkungen äußert, ist die intensivere Färbung der Baumwolle zum Teil auch auf die freigewordenen Mengen des Farbstoffes zurückzuführen.

Nun könnte man noch die Frage aufwerfen, ob denn nicht auch der Fall möglich wäre, daß ein Adsorbent, der durch chemische Einflüsse in eine Verbindung umgewandelt wird, welche normalerweise Baumwollrot nicht adsorbiert, trotzdem nach der Veränderung keine Spaltung des Adsorptionskomplexes erkennen läßt. In allen bisher untersuchten Fällen haben wir gesehen, daß das Bleihydroxyd bei Umwandlung in einen Nichtadsorbenten das adsorbierte Baumwollrot abspaltet. Würde der obengenannte Fall eintreten, so könnte diese Erscheinung mit dem aus der Mineralogie und Kristallographie bekannten Vorgang der „Pseudomorphose“ verglichen werden.

Eine solche Substanz konnte im Bleijodid gefunden werden. Schüttelt man diesen Körper, frisch dargestellt und gut ausgewaschen mit einer Baumwollrotlösung, so wird man, setzt man den Farbstoff in kleinen Portionen zu, beobachten, daß nichts adsorbiert wird. Die überstehende Lösung wird stets, auch bei geringen Mengen des Adsorbenden, rot gefärbt bleiben und der Niederschlag rein gelb den Boden des Reagenzglases bedecken. Beim Abfiltrieren kann man das Bleijodid auf dem Filter vollkommen auswaschen, so daß der Farbstoff quantitativ ins Filtrat geht.

Anders beim Versetzen einer Suspension von Lack I in Wasser mit wässriger Jodwasserstoffsäure. Setzt man die Säure sehr vorsichtig zu, ein Ueberschuß verändert die Farbe des Niederschlags sofort in olive, infolge Umwandlung des Baumwollrots in die blaue Farbstoffsäure, so wird man sehen, daß die Suspension ihre Farbe in braunrot verändert, nachdem sie im Moment des Zufließens der Jodwasserstoffsäure eine gelbe Färbung angenommen hatte. Filtriert man ab, so wird das Filtrat vollkommen farblos bleiben, auch bei längerem Auswaschen geht das Waschwasser farblos ab. Das Baumwollrot ist folglich auf dem Bleijodid adsorbiert geblieben.

In der Färberei- und Druckereipraxis finden wir nun eine ganze Anzahl von Fällen, welche mit dem letzterwähnten außerordentliche Ähnlichkeit haben. Aus der Literatur ist uns bekannt, daß beispielsweise in Schwefelfarbstoffen gefärbte Baumwolle unter gewissen Umständen beim Lagern sich tiefgreifend verändert, ohne daß der Farbstoff-Faser-Komplex gespalten wird³⁾. Auch die in Indigo gefärbte Baumwolle läßt sich durch Einwirkung von Säuren in Hydrozellulose überführen und die Untersuchung solcher zerfallener Fasern unter dem Mikroskop läßt deutlich die fortdauernde innige Verbindung von Farbstoff und Faserbruchstück erkennen.

Wir sehen, daß solche Veränderungen der einen oder anderen Komponente von Adsorptionsverbindungen, ohne die Existenz letzterer zu beeinflussen, offenbar häufiger vorkommen, als auf dem ersten Blick angenommen werden kann. Häufiger allerdings werden wir dem Fall begegnen, wo der Adsorbend sich chemisch verändert und der Adsorbent intakt bleibt. Gerade in der Färberei und Druckerei haben wir außerordentlich viele solcher Erscheinungen. Ich erinnere an die Primulinfärbungen auf Baumwolle, welche diazotiert und gekuppelt werden können, ohne daß der Komplex Faser-Farbstoff auch nur im mindesten gefährdet würde.

Fassen wir die Resultate obiger Untersuchungen kurz zusammen, so können wir feststellen, daß für Adsorptionskomplexe, wie die im Vorstehenden untersuchten, bei denen also

³⁾ Zänker und Weyrich, Färber-Ztg. 1913, 479.

substantive Farbstoffe von anorganischen Adsorbenten fixiert wurden:

1. Die Lösung des Adsorbenten naturgemäß Spaltung des Komplexes zur Folge hat.
2. Chemische Veränderung des Adsorbenten in dem Sinne, daß aus demselben wiederum eine in Wasser unlösliche Verbindung entsteht, verursacht:

- a) Spaltung der Adsorptionsverbindung, wenn die neugebildete Substanz auf den ursprünglich fixierten Farbstoff nicht adsorbierend wirkt;
- b) Bildung eines neuen Adsorptionskomplexes mit dem chemisch veränderten Körper als Adsorbenten ohne auch nur interimistische beobachtbare Spaltung der primären Adsorptionsverbindung.

Es hat sich aber gezeigt, daß für den zweiten Fall auch Ausnahmen vorkommen und daß unter Umständen,

3. entgegen dem in 2a präzisierten Vorgang, auch dann die Bildung eines neuen Adsorptionskomplexes stattfindet, wenn die aus dem ursprünglichen Adsorbenten entstandene neue chemische Verbindung als solche den Adsorbenden nicht fixiert.

Die Untersuchungen wurden nur für den speziellen Fall von Bleihydroxyd einerseits und Baumwollrot andererseits vorgenommen. Es wird jedenfalls sehr lohnend sein, auch weiter auf diesem Gebiete zu arbeiten, um festzustellen, ob solche Paradoxa, wie sie uns bei der Untersuchung des Bleijodids begegneten, uns auch bei Verwendung von anderen Adsorbenten anorganischer Natur entgegentreten.

Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes V.

Die kolloide Quellung des Weizenklebers.

Von H. Lüers (München) und Wo. Ostwald (Leipzig).

(Eingegangen am 25. Januar 1920.)

In den Kriegsjahren 1915 und 1916 veröffentlichten F. W. Upson und J. W. Calvin¹⁾ eine Arbeit betitelt „on the colloidal swelling of wheat gluten in relation to milling and baking“. Wir gelangten zu unserm Bedauern erst in den Besitz dieser wertvollen Arbeit, als unsere Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes I—III²⁾ bereits erschienen waren. Da die

¹⁾ F. W. Upson u. J. W. Calvin, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 1297 (1915); Bull. of the Agric. Experim. Stat. of Nebraska Research Nr. 8.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 25, S. 82, 177, 26 (1919).

amerikanischen Forscher mit ähnlichen Betrachtungsweisen aber einer ganz anderen Versuchsmethodik zu Ergebnissen gelangten, die in wesentlichen Punkten mit den unseren übereinstimmen, halten wir es zur Vervollständigung der derzeitigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Kolloidchemie der Brotbereitung für angebracht, die Arbeit Upsons und Calvins hier zu referieren und sie mit unseren Studien in Vergleich zu setzen.

Bei ihren experimentellen Versuchen studierten Upson und Calvin die Wasserbinde-

fähigkeit von Weizenkleber unter verschiedenen Bedingungen. Scheibchen aus Kleber, der aus dem Mehl mit dest. Wasser ausgewaschen war, wurden 1 bis 2 Stunden in Lösungen von Säuren und Salzen verschiedener Konzentration verbracht und aus der Gewichtsveränderung auf die Quellung (Wasseraufnahme) und Entquellung (Wasserverlust) geschlossen. In Salzsäure fanden sie das Maximum der Quellung bei einer Konzentration von 0,005 n, in Milchsäure bei 0,01 bis 0,02 n, in Essigsäure bei 0,04 n. Bei Ueberschreitung der optimalen Quellungskonzentration erfolgt in Salzsäure weitaus rascher wieder Entquellung als in den organischen Säuren. Bei unseren kolloidchemischen Studien am Roggen- und Weizengliadin kamen wir mit Hilfe einer völlig anderen Methodik, nämlich der Viskositätsmessung, zu annähernd dem gleichen Resultat. Wir fanden für die optimale Quellung eine Salzsäurekonzentration von rund 0,001 n und eine Milchsäurekonzentration von rund 0,02 n. Auch fanden wir für Milchsäure ein ausgesprochenes Maximum, eine Erscheinung, auf die Upson und Calvin besonders hinweisen, da für andere Proteine eine derartige optimale Quellung in schwachen organischen Säuren sonst nicht beobachtet wurde.

Mit der Quellung im sauren Medium geht in Uebereinstimmung mit den Befunden Wood und Hardy's³⁾ eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Klebers einher. Der Kleber wird bis zum Eintritt der maximalen Quellung weicher, durchsichtiger und gelatinöser, um in höheren Säurekonzentrationen jenseits des Quellungsmaximums seine ursprünglichen Eigenschaften wieder anzunehmen. Quellung und Entquellung sind weitgehend reversibel.

Salze setzen die Quellung in Säuren stark herab. Bei einer Konzentration von 0,01 Mol/L ordnen sich, wie aus den Kurven entnommen werden konnte, die Salze nach der Reihe der Anionen $\text{Cl} < \text{PO}_4 < \text{Tartrat}$ an. In höheren Konzentrationen tritt das Tartrat vor das Phosphat. Wir fanden bei annähernd gleicher Konzentration am Gliadin die Reihe $\text{Cl} < \text{PO} < \text{SO}_4 < \text{Tartrat}$ bezüglich ihrer quellungshemmenden Wirkung, also völlige Uebereinstimmung. Auch die Entquellung des in Säuren gequollenen Klebers durch Salze ist ein reversibler Vorgang, wobei die Elastizität und Festigkeit des ursprünglichen ungequollenen Klebers wiederkehrt.

Die Temperatur wirkt im Sinne einer ausgesprochenen Quellungsförderung, was in Uebereinstimmung mit unseren diesbezüglichen, am Gliadin ausgeführten Versuchen steht.

Kleie- und Mehlextrakte reduzieren in ähnlicher Weise wie die Salze die Säurequellung des Klebers. Nicht-Elektrolyte wie Rohrzucker sind ungleich wirkungsloser, ausgenommen in sehr hohen Konzentrationen.

So weit in großen Zügen die experimentellen Befunde Upson's und Calvin's. Wie bereits gezeigt, stehen sie in weitgehender Uebereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Studien am Gliadin. Es folgt daraus einmal, daß das Proteingemisch, wie es in Form von Gliadin und Glutenin im Kleber vorliegt, im großen Ganzen ähnliche Eigenschaften wie das reine Gliadin besitzt, daß also das Glutenin sich in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften z. B. in seiner Quellbarkeit nicht wesentlich vom Gliadin unterscheiden kann. Andererseits geht aus der Uebereinstimmung der beiderseitigen Versuchsergebnisse mit Deutlichkeit wiederum hervor, daß die Viskosität ein äußerst bequemes und gleichzeitig sehr zuverlässiges Hilfsmittel darstellt, wenn es sich darum handelt, kolloidchemische Erscheinungen und Zustandsänderungen zu erschließen.

In der Diskussion ihrer Forschungsergebnisse widmen Upson und Calvin dem Backfähigkeit- und Kleberproblem besondere Aufmerksamkeit. Sie knüpfen an eine Bemerkung Wood⁴⁾ und Hardy's⁵⁾ an, „daß die physikalischen Eigenschaften des Klebers einen bedeutenden Einfluß auf die Gestalt des Gebäcks ausüben und daß die Kenntnis des Aziditäts- und löslichen Salzgehaltes eines Mehles einen Schlüssel zum Backfähigkeitsproblem gibt“. Im Lichte ihrer Forschungen und der Ergebnisse von Wood und Hardy's Arbeiten erscheint es ihnen als sicher gestellt, daß die kolloiden Eigenschaften des Klebers von weit größerer Bedeutung sind, als dies angenommen wird und daß die Backfähigkeit des Weizenmehles besonders mit der Qualität des Klebers verknüpft ist, welche ihrerseits durch die Art und Menge der löslichen Säuren und Salze, die im Mehl vorhanden sind oder während des Backprozesses zugefügt werden, reguliert wird. Der Klebergehalt allein kann nicht länger mehr als ein absolutes Maß der Backfähigkeit betrachtet werden, letztere ist vielmehr, wie erwähnt,

³⁾ Wood u. Hardy, Proc. Roy. Soc. London [B] 81, 38 (1909).

⁴⁾ Wood, Journ. Agric. Scienc. 2, 267 (1907).

⁵⁾ Hardy, Journ. Board Agr. Supp. England, 17, 52.

mit der Qualität des Klebers in Beziehung zu bringen. Mehle, welche Säuren und Salze in solcher Konzentration enthalten, daß die Wasseradsorption begünstigt wird, werden sich beim Backen wie „schwache“ Mehle verhalten, während hingegen solche, die Salze und Säuren in einer die Quellung verhindernden Konzentration enthalten, sich wie „starke“ Mehle verhalten werden. Nicht nur die in Mehle präformierten Salze und Säuren, sondern auch alle jene Substanzen, welche beim Anteigen zugesetzt werden, ebenso alle Säuren, welche beim Gärungsprozeß entstehen, werden die Kleberbeschaffenheit beeinflussen.

Das Salzen des Teiges übt einen bemerkenswerten Einfluß auf die Eigenschaften des Brotes aus. Nach Untersuchungen von Freed⁶⁾ nimmt das Brotvolumen bis zu 3 Pfund Salz auf 196 Pfund Mehl zu, darüber hinaus nimmt es wieder ab. Nach Upson und Calvin's Feststellungen macht Salz in steigender Konzentration den Teig immer zäher, wodurch die Zeit der Gärung verlängert wird. Es ist wahrscheinlich, daß das Salz ebenso die Gärungsdauer, wie das Volumen und die Beschaffenheit des Brotes beherrscht, und zwar vielmehr auf Grund seiner die Kleberbeschaffenheit beeinflussenden Wirkung, als auf Grund chemischer Wechselwirkungen, wie Freed annimmt. Brot, das ohne Salz hergestellt wird, ist von kümmerlicher Beschaffenheit, weil in Abwesenheit von Salz der Kleber erweicht und ohne Zähigkeit und Elastizität ist. — Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Milchsäure, deshalb ist bei warmer Witterung kräftigeres Salzen nötig, um die Wirkung der Faktoren auszugleichen, welche den Kleber Wasser aufnehmen und ihn so zu weich und gelatinös werden lassen.

Wahl⁷⁾ hatte festgestellt, daß Zusatz von bakterieller Milchsäure, die durch Züchtung von *Bazillus Delbrücki* auf Maischen von Kleie, geschrotetem Weizen, Mehl, altbackenem Brot u. a., entstanden ist, die Qualität des Brotes in höherem Maße verbessert als Handelsmilchsäure. Upson und Calvin führen die verschiedene Wirkung der beiden Milchsäuren auf den Salzgehalt der Gärungsmilchsäure zurück, die dadurch einen ganz anderen Einfluß auf die Veränderungen der Kleberbeschaffenheit ausübt, als die reine technische Milchsäure.

Auch die günstige Wirkung der Mehlerbesserungs- und Backhilfsmittel führen die

amerikanischen Forscher auf ihre Fähigkeit zurück, die physikalischen Eigenschaften des Klebers in günstigem Sinne zu beeinflussen.

Aus allen diesen Tatsachen ziehen Upson und Calvin den Schluß, daß ohne Zweifel ein optimaler Grad der Zähigkeit des Klebers bestehen müsse, um die besten Erfolge beim Brotbacken zu gewährleisten. Ein zu zäher Kleber wird die Ausdehnung des Teiges verhindern, während ein zu weicher ein Entweichen der Gasbläschen gestattet und ein Gebäck von geringem Volumen und minderwertiger Beschaffenheit zur Folge hat. Man kann auch erwarten, daß Mehle von stark verschiedener Backfähigkeit nicht in gleicher Weise auf die gleiche Behandlung antworten werden. Eine Behandlung, welche günstige Resultate bei einem „starken“ Mehl gibt, d. i. die Zugabe von Substanzen, welche die Wasseradsorption des Klebers begünstigt, wird ungünstige Resultate bei einem „schwachen“ Mehl liefern. Denn dieses erfordert eine Behandlung, welche die Wasserbindefähigkeit des Klebers verringert z. B. Zusatz von Neutralsalzen.

Vergleichen wir nun diese theoretischen Schlußfolgerungen der amerikanischen Forscher mit den von uns in den Beiträgen zur Kolloidchemie des Brotes I—III angestellten Betrachtungen, so können wir eine weitgehende, grundsätzliche Uebereinstimmung zwischen beiden feststellen. Auch wir stellen gegenüber den rein chemischen Prozessen die physikalisch-chemischen Veränderungen in den dispersen Systemen Teig und Brot in den Vordergrund (S. 31.) Desgleichen bringen wir die Wasserbindefähigkeit der Mehle in ursächlichen Zusammenhang zu ihrer Backfähigkeit. Auf Grund theoretischer Ueberlegungen stellen wir die Wasserbindefähigkeit des Mehles und die Viskosität seiner Teiglösung in Parallele, und sprechen die Vermutung aus, daß ein mittlerer Viskositätswert den optimalen Bedingungen entsprechen dürfte. Unsere experimentellen Studien bestätigten diese Vermutung und legten den Schluß nahe, daß der optimale Backfähigkeit ein nach oben wie unten begrenztes Viskositätsgebiet entspricht (S. 32, 35.) Auch unsere Untersuchungen über die Quellung des Roggen- und Weizengliadins führten zur wichtigen Feststellung, daß ein bestimmter optimaler, nicht maximaler Quellungsgrad der Kleberproteine gegeben sein muß, damit die Backfähigkeit zu ihrer vollsten Entfaltung gelangt. Wesentlich gefördert wurde diese Erkenntnis durch Zu-

⁶⁾ Freed, Oper. Miller 18, 794 (1913).

⁷⁾ Wahl, Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 773 (1915).

hilfenahme der Backversuche Jessen-Hansens, bei welchen die Wasserstoffionenkonzentration der Teiglösungen der variierende Faktor war (S. 233.) In Uebereinstimmung mit Mohs und Neumann legten auch wir das Hauptaugenmerk auf die Qualität des Klebers und erörterten ganz im Sinne Upson's und Calvin's die Einflüsse, welche die Eigenschaften des Klebers zu beeinflussen vermögen, als das sind die Temperatur, die Zeit, die Neutralsalze in Verbindung mit Säuren, die Backhilfsmittel und die enzymatischen Prozesse während der Teigbereitung und der Gärung.

Am Schlusse ihrer Arbeit weisen Upson und Calvin auf die Bedeutung von Dispersitätsgradveränderungen des Klebers hin. Bei unseren Studien haben wir diesem Faktor besonders Rechnung getragen, indem unsere Versuchsmethodik vornehmlich auf die Beobachtung von Dispersitätsgradveränderungen eingestellt war. Denn wie bereits erwähnt, hatten wir als Meßmethode die Verfolgung der Viskosität von Teiglösungen oder von Gliadin-Hydrosolen gewählt. Damit kommen wir der außerordentlichen Oberflächenentwicklung des Klebers, wie er in dem dispersen System des Teiges auftritt, wesentlich näher, als es bei den Versuchen Upson's und Calvin's sowie auch Wood und Hardy's, die mit kompakten Klebgerelstücken arbeiten, der Fall ist.

Schließlich unterziehen die amerikanischen Forscher die Methode des Kleberauswaschens einer eingehenden Kritik und Prüfung, deren Ergebnis sich mit den von uns hierüber geäußerten Ansichten in allen wesentlichen Punkten deckt. Während wir aber in Uebereinstimmung mit Jessen-Hansen die Methode des Kleber-

auswaschens, soweit aus der Menge des ausgewaschenen Klebers Schlüsse gezogen werden sollen, verwerfen, schlagen Upson und Calvin auf Grund ihrer experimentellen Versuche und theoretischen Ueberlegungen eine Standardmethode vor, bei welcher das wesentlichste Moment das Auswaschen mit frisch ausgekochtem, destillierten Wasser ist. Wie bereits erwähnt, richten aber auch die amerikanischen Forscher das Hauptaugenmerk auf die Qualität im Gegensatz zur Quantität des ausgewaschenen Klebers. Die vorgeschlagene Standardmethode wird daher besonders dann gute Dienste tun, wenn uns die Kleberbeschaffenheit einen Einblick in die Backfähigkeitsverhältnisse des betreffenden Mehles vermitteln soll.

Zusammenfassung.

Auf drei verschiedenen voneinander unabhängigen Wegen wurde das Problem der Kleberquellung erforscht, nämlich von Wood und Hardy durch Beobachtung der Veränderungen des Zusammenhanges einer Klebermasse unter verschiedenen Bedingungen, von Upson und Calvin durch Ermittlung der Wasseraufnahme (Quellung) oder des Wasserverlustes (Entquellung einer Klebermasse in verschiedenen Medien und von Lüers und Wo. Ostwald durch Messung der Viskosität von Teiglösungen bzw. Gliadin-Hydrosolen unter verschiedenen Einflüssen. Die theoretischen und praktischen Schlußfolgerungen der einzelnen Forscher führten zu einer weitgehenden Uebereinstimmung in allen wesentlichen Punkten, so daß das Ergebnis der genannten Studien als weitgehend gesichert und der eingeschlagene Weg als der richtige betrachtet werden darf.

Ueber einen neuen Ueberführungsapparat.

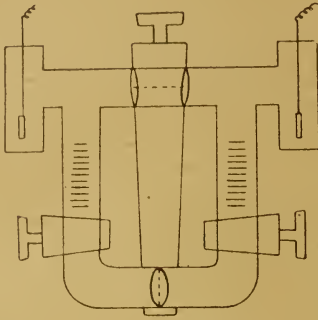
Von A. Steigmann (Göttingen).

(Eingegangen am 28. März 1920.)

Es ist ein Nachteil der bekannten Ueberführungsapparate, daß sie nur für Ueberführungsmessungen elektrolytfreier bzw. elektrolytarmer Kolloidlösungen zu gebrauchen sind, und deshalb nicht gestatten, in einwandfreier Weise den Einfluß von Elektrolyten auf die Ladung der Kolloide zu untersuchen. Bei den gebräuchlichen Ueberführungsapparaten nach Nernst, Coehn und Galecki werden die Elektrolyte durch den Gleichstrom allmählich zersetzt. Es wirken also schon nach kürzerem Stromdurchgang nicht nur die Elektrolyte, sondern auch

deren Zersetzungsprodukte und bei lange dauernden Messungen hauptsächlich diese letzteren auf die Kolloide ein, was häufig zu störenden Ausfällungen führt. Diesem Uebelstand sollte durch Bau eines Ueberführungsapparates für automatisch gewendeten Gleichstrom abgeholfen werden, der in beiden Richtungen auf den Elektrolyten und immer nur in einer Richtung auf das Kolloid einwirkt. Zu diesem Zwecke wurde der Coehn-Galecki'sche Apparat in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Weise modifiziert. Die beiden Schenkel des U-Rohres

werden durch ein querlaufendes Rohr verbunden, das nach links und rechts sich bis zu den Elektrodenkammern verlängert. Das seitliche Anbringen der Elektrodenkammern hat den Zweck, das Herabsinken der Zerfallsprodukte auf die Kolloide zu verhindern. Die beiden querlaufenden Röhren besitzen in der Mitte oben und unten eine Bohrung, in die je ein Glas-



hahn eingeschliffen wird. Die Oeffnungen der Hähne sind um 90° gegeneinander verdreht. Wenn also das obere quergehende Rohr offen steht, ist das untere geschlossen. Wird nun bei dieser Stellung der Hähne Strom durch den Apparat geschickt, so geht er von der positiven Elektrode durch das obere querlaufende Rohr zur negativen Elektrode. Der Strom möge in dieser Richtung eine Minute durchgehen. Dann werden die Hähne, die mitein-

ander starr verbunden sind (die seitlichen Hähne sind natürlich geöffnet zu denken) um 90° gedreht. Während der Drehung wird der Strom automatisch gewendet. Es ist nun das untere querlaufende Rohr geöffnet, das obere geschlossen. Der Strom kann also nicht mehr den direkten Weg von Elektrode zu Elektrode nehmen, sondern muß den Umweg durch das Kolloid machen, das ja in dem unteren Teile des ursprünglichen U-Rohres sich befindet. Gleichzeitig sind aber auch die Pole umgekehrt und der Strom geht in umgekehrter Richtung. Es wird also, in der Mehrzahl der in Betracht kommenden Fälle, das in den Elektrodenkammern entstandene Zersetzungsprodukt des Elektrolyten regeneriert. Nach einer Minute werden nun wieder die Hähne um 90° gedreht, wieder der Strom gewendet u. s. f. Das Wenden des Stromes und das Drehen der Hähne wird durch eine kleine Hilfsapparatur automatisch bewerkstelligt, ebenfalls das Einschalten eines Regulierwiderstandes bei Durchgang des Stromes durch das obere querlaufende Rohr. Dieser Widerstand hat den Zweck, den Strom bei Durchgang durch das obere Rohr genau so stark zu machen, wie er bei Durchgang durch das Kolloid ist. — Der Apparat wurde in der Glastechnischen Werkstätte von P. Mittelbach, Göttingen, ausgeführt.

Göttingen, März 1920.

Photochem. Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts.

Referate.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Fortschritte der Physiologie und Pharmakologie. Vorträge, Diskussionen, Demonstrationen der 7. Tagung der Deutschen Physiologischen Gesellschaft zu Hamburg am 27. und 28. Mai unter dem Vorsitz von O. Kestner-Hamburg.

Der sehr zahlreiche besuchte und auch sonst in jeder Weise als gelungen zu bezeichnende erste deutsche Physiologenkongreß nach dem Kriege brachte auch dem kolloidchemisch orientierten Biologen reichste Anregung, wenn auch bei der Aufdeckung der biologischen Zusammenhänge nur hier und da direkt auf die kolloide Beschaffenheit der Bausteine der Zellen und Gewebe zurückgegriffen wurde. Die an die exakte biologische Erfahrung angeschlossenen, oft auseinandergehenden Erklärungsversuche hätten sich — z. B. bei Besprechung der Muskelkontraktion — durch Anlehnung an nicht minder exakte Befunde der Kolloidchemie vielleicht doch auf eine gemeinsame Basis bringen lassen. So falsch es sicherlich ist, wenn rein chemische, physikalische oder physika-

lisch-chemische, hauptsächlich an oft ganz einfachen, unbiologischen Modellen gewonnene Erfahrungen ohne Kenntnis der realen biologischen Tatsachen in die Biologie hineingetragen werden, so kommen dem biologischen Forscher heute doch allenthalben unsere Kenntnisse vom kolloiden Zustand der Zelle und ihrer Bausteine und der dadurch bedingten Reaktionsfähigkeit derselben als Arbeitshypothesen und zur Vereinheitlichung seiner Auffassungen entgegen. Freilich sieht man, daß einerseits die Kenntnis der Zustandsänderungen der einfachen Biokolloide unter biologischen Bedingungen und ihrer Kombinationen zu mehr physiologischen Komplexen noch reichlich Lücken aufweisen und daß sich andererseits die exakte Physiologie und Pharmakologie noch viel zu wenig mit diesen Wissensgebieten beschäftigen. Der letzte Umstand ist um so merkwürdiger, als ja gerade diese Arbeitsrichtung wenig Anforderungen an die finanziellen Mittel der wissenschaftlichen Institute stellt.

Zunächst seien die auch für die folgenden Vorträge wichtigen Untersuchungen von Herrn Gilde-meister über die elektrische Messung der Zellpermeabilität und deren chemische Beeinflussbarkeit be-

sprochen. Herr Gildemeister hat den elektrischen Widerstand der Haut und Bauchmuskulatur von Fröschen gemessen und aus der Veränderung desselben unter verschiedenen Bedingungen auf die veränderte Permeabilität geschlossen. Der Widerstand in den Geweben ist zum allergrößten Teil auf Polarisation infolge Ionenverschiebung an nicht für alle Ionen gleichmäßig durchgängigen Grenzflächen zurückzuführen; ein kleiner Teil ist übrigens reine Kapazität; somit auf Ladungsveränderung zurückzuführen. Zur Messung dieses Widerstandes wurde eine sinnreiche Methode ausgearbeitet: Wird in eine Wheatstone'sche Brückenordnung zur Leitfähigkeitsmessung statt eines Elementes ein elektrischer Leiter mit Selbstinduktion eingeschaltet, dann ist nie ein Minimum zu erzielen; diese Selbstinduktion (Gegenstrom) wird nun durch Gegenschalten einer in denselben Kreis wie das Gewebe geschalteten, geachteten variablen Spule (zwei gegen einander geschaltete in einander verschiebbare Wicklungen) aufgehoben, deren Handhabung viel einfacher und genauer abzustufen ist als etwa ein entsprechend geschalteter Stöpselkondensator. Die Veränderungen dieser Spule sind somit ein Maß der in den Geweben beim Durchleiten eines Stromes auftretenden Gegenströme. Da die Ionenverschiebung in den Geweben von der Permeabilität derselben abhängig ist, ermöglicht es diese Methode, eine Größe zu messen, die zu der Permeabilität in enger Beziehung steht. Die Permeabilität eines tierischen Gewebes ist vom osmotischen Druck, der H-Ionenkonzentration, der Elektrolytkonzentration, der Art der Elektrolyte, der Dauer der Einwirkung usw. abhängig. Von den einzelnen Befunden sei erwähnt, daß die Haut des Frosches bei einer kurz dauernden Beobachtung durch Veränderung des osmotischen Druckes nicht verändert wird, wohl aber in beträchtlichem Ausmaß die Bauchmuskulatur. Eine Steigerung der H-Ionenkonzentration bewirkt ein Ansteigen der „Polarisationskapazität“; eine Vermehrung der Ionenkonzentration bei durch Rohrzucker gleich gehaltenen osmotischem Druck bewirkt ein Heruntergehen der Permeabilität; merkwürdig ist die Vermehrung der Permeabilität durch Zusatz von Aluminium und Lanthan. Narkotika bewirken zunächst eine starke Steigerung der Permeabilität, der bald ein Absinken unter die Norm folgt; nach dem Auswaschen einer durch Chloroform „narkotisierten“ Haut mit Ringer, steigt die Permeabilität zunächst über die Norm hinaus und sinkt dann wieder ab.

Auch das Problem der Muskelkontraktion, dem viel Zeit gewidmet wurde, wurde von den meisten Forschern mit Permeabilitätsänderungen in Zusammenhang gebracht unter Voraussetzung hypothetischer semipermeabler Membranen der Fibrillen. Vor allen wies Herr Embden auf die maßgebende Bedeutung der Veränderlichkeit der Permeabilität für die Vorgänge bei der Muskelkontraktion hin; auch die zahlreichen Versuche über die „Narkose“ des Muskels wurden unter diesem Gesichtspunkt ausgelegt. Herr Embden hat eine Steigerung der Permeabilität des Muskels für Phosphorsäure während der Tätigkeit nachgewiesen; der ermüdete Muskel scheidet mehr Phosphorsäure aus, während der Erholung findet wiederum eine Abnahme dieser Ausscheidung statt. Herr Meyerhof legte sich, gestützt auf chemische und energetische Bilanzen auf die Milchsäure als „die Verkürzungssubstanz“, fest; die Milchsäure entsteht an den bei der Verkürzung gebildeten Oberflächen der kontraktilen Muskelemente und nur die plötzliche

Milchsäurebildung an bestimmten Orten ruft eine Kontraktion hervor. Daß die Milchsäure an der Oberfläche entsteht wird darauf gestützt, daß bei der isotonischen Kontraktion weniger Milchsäure entsteht als bei der entsprechenden isometrischen. Versuche über das schwierige Problem der Entfernung der Milchsäure in der Zeit der Erschlaffung ergaben, daß nur etwa ein Viertel der Milchsäure verbrannt, der Rest anaerob entfernt wird; ein großer Teil der Milchsäure diffundiert hinaus und kommt nur als chemische Spaltungswärme zur Geltung. Die Bedeutung der Milchsäureentfernung während der Erschlaffung liegt darin, daß 1. das Diffusionsgefälle wiederhergestellt, 2. die Azidität vermindert und dadurch die Erregbarkeit erneuert, 3. ein großer Teil in Glykogen zurückverwandelt wird. An der weiteren anregenden Diskussion dieser Fragen haben sich die Herren Bethe, Jensen, Höber, Gildemeister, Winterstein, F. B. Hoffmann, v. Frey, Verzar beteiligt. Zunächst wies Herr Bethe an der Hand von mit physikalischen Methoden gewonnenen Erfahrungen darauf hin, daß die Milchsäure nicht die eigentliche oder gar die einzige Kontraktursubstanz sein könne, sondern nur eine; er führte dafür als Beweise an, daß ein Muskel, selbst wenn er vollkommen tetanisiert ist, also wohl das Maximum des Säuregrades erreicht haben muß, durch ein Eintauchen in Säuren oder Chloroform noch zu einer weiteren Kontraktur angeregt wird, daß ferner viele chemische Kontrakturen ein größeres Maximum erreichen, als es im Tetanus erreichbar ist, daß sich z. B. auf eine Säurekontraktur ohne direkt nachfolgende Erschlaffung eine Chloroformkontraktur oder auf eine Laugenkontraktur eine Säurekontraktur aufsetzen läßt. Es können somit durch chemische Kontrakturen Spannungen erreicht werden, die den durch natürlichen Reiz hervorgerufenen nicht vergleichbar sind; allerdings sind in diesen Fällen die Milchsäurebildungen nicht untersucht worden. Bethe steht auf dem Standpunkt, daß zwischen den infolge der Erregung auftretenden ersten chemischen Vorgängen etwa der Bildung des Laktazidogens im Sinne von Embden und dem mechanischen Effekt noch ein Vorgang zwischengeschaltet ist, der sowohl die Milchsäurebildung auslöst, als auch direkt auf die kontraktile Substanz einwirkt, was natürlich auch die Milchsäure vermag, die aber auch wiederum zum Teil in die zuerst entstandenen chemischen Produkte zurückverwandelt werden kann. Wenn nämlich z. B. bei der „Narkose“ des Muskels der mechanische Prozeß wegnarkotisiert ist, kann ja die zuerst entstandene chemische Substanz nicht mehr auf die kontraktilen Elemente wirken. Auch der Umstand, daß bei manchen glatten Muskeln durch Säuren keine Kontrakturen hervorgerufen werden können, wohl aber durch Chloroform führt Bethe gegen die Ansicht Meyerhofs an. In der Frage der „Narkose“ des Muskels waren alle Beteiligten darin einig, daß es sich hierbei um eine Verminderung der Permeabilität handle. Die Herren Winterstein und F. B. Hoffmann hoben hervor, daß dabei auch die Fortleitung des Reizes auf die übrigen Muskelfasern herabgesetzt wird. Die Herren Mangold, v. Frey, F. B. Hoffmann wiesen darauf hin, daß bei der Kontraktion und bei der Totenstarre große individuelle Schwankungen, vor allem auch der einzelnen Fibrillen innerhalb der Zellen bestehen. Sehr interessant waren die technisch überaus feinen Untersuchungen des Herrn Einthoven über den Zusammenhang des Mechanio- und Elektrokardiogramms, in denen er

darauf hinwies, daß zeitliche Diskrepanzen zwischen dem Auftreten der elektrischen und mechanischen Vorgänge bei der Muskeltätigkeit nur scheinbare seien und stets auf technische Fehler besonders bei der Schreibung der mechanischen Leistung des Herzens zurückgeführt werden müssen. Die elektrische Leistung des tätigen Muskels falle immer mit der mechanischen zusammen, nicht, wie Herr Einthoven selbst früher als erster behauptet hat, mit der Erregung. — Diese reichhaltige und anregungsreiche Diskussion ließ wiederholt den Gedanken aufkommen, daß die vielfach nicht ausgeglichenen Meinungen auf Grund der kolloidchemischen Theorie der Muskelkontraktion auf eine gemeinsame Basis hätten gebracht werden können, auf Grund der Theorie, wie sie z. B. in der von W. Pauli gegebenen Form derzeit besteht und wie sie mit Rücksicht auf die zahlreichen physiologischen Beobachtungen leicht ergänzt werden könnte.

Von sonstigen kolloidchemisch wichtigen Darbietungen seien erwähnt: Die interessanten Befunde des Herrn Broemser, der bei seinen Untersuchungen über die Nervenleitungsgeschwindigkeit von der Voraussetzung ausging, daß es sich hierbei um einen Vorgang handle, der der Konzentrationsverschiebung in einer Flüssigkeit durch Veränderung des osmotischen Druckes adäquat sei und dabei auf mathematischem Wege zu einer Formel kam, in der die Nervenleitungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem osmotischen Druck des Mediums proportional sei. Bei den Messungen der Leitungsgeschwindigkeit des nervus ischiadicus des Frosches in verschiedenen tonischen Lösungen fand Herr Broemser Zahlen, die mit den aus seiner Formel berechneten frappierend genau übereinstimmen. Eine Erklärung oder Widerlegung fand diese ebenso wichtige und interessante, wie erstaunliche Entdeckung nicht. — Herr v. Szent-György untersuchte die elektrische Konvektion von Bakterien und Protozoen mittelst einer von Michaelis angegebenen Mikrokonvektionsmethode unter dem Mikroskop und führte in einer wohl zu sehr verallgemeinernden Weise die Heilwirkung bei durch diese Parasiten hervorgerufenen Erkrankungen auf die entgegengesetzte elektrische Ladung der dabei in Betracht kommenden Heilmittel zurück. Diese Zellen seien in einer entgegengesetzt geladenen Lösung nicht umladbar. — Nicht ganz beweisend erschienen dem Berichterstatter die Versuche des Herrn Wiemann, die Magnesiumnarkose und ihre antagonistische Beeinflussbarkeit durch Kalzium auf kolloidchemischem Wege zu erklären. — Sehr interessant waren die Auseinandersetzungen der Herren Fahraeus und Höber über die Suspensionsstabilität, bzw. Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen. Ausgehend von der Entdeckung des Herrn Fahraeus, daß sich im Blute von Schwangeren, einigen Infektions- und Geisteskranken die Erythrozyten schneller senken als in normalem Blut, hatte zunächst Herr Höber Versuche zur Erklärung dieses Phänomens angestellt: Er fand, daß die Sedimentierungsgeschwindigkeit der roten Blutzellen von ihrer elektrischen Ladung abhängt; sie sind elektronegativ, weniger geladene sedimentieren leichter; es müssen daher im menschlichen Plasma während der Gravidität Substanzen von stark positiv elektrischem Charakter sein, die sich auch mit negativen Kolloiden abfahgen ließen. Eiweißkörper und Eiweißderivate, besonders elektropositive, sind imstande, die Senkungsgeschwindigkeit der Blutzellen im normalen menschlichen Plasma zu beschleunigen. Narkotika verringern die Sedimen-

tierungsgeschwindigkeit. — Durch Entladung werden die Erythrozyten auch leichter agglutinierbar; so werden manche Bakterien und Blutkörperchen verschiedener Tierarten, z. B. des Frosches, im menschlichen Schwangerenplasma stärker agglutiniert als im normalen. — Herr Fahraeus hat den Einfluß der verschiedenen Zusammensetzung des Plasmas auf die Suspensionsstabilität der Erythrozyten untersucht; er fand dabei, daß in der Reihenfolge Fibrinogen, Albumin, Globulin, der größte Gehalt an ersterem und der kleinste am letzten die besten Bedingungen für eine schnelle Senkung schaffen; sind doch auch bei Infektionskrankheiten die Globuline stark vermindert. In interessanten Versuchsserien wurde der Einfluß der Erwärmung von Plasma und von Blutkörperchenbrei auf die Suspensionsstabilität der Blutzellen untersucht. In der Diskussion wies Herr Rona auf die Ähnlichkeit dieses Phänomens mit der Fähigkeit von Nicht-elektrolyten hin, die Fallbarkeit von Emulsionskolloiden durch Spuren von Elektrolyten zu sensibilisieren. — Herr Storm van Leuwen brachte eine Reihe wichtiger Versuchsserien, aus denen hervorging, daß die Intensität der Wirkung eines Giftes davon abhängt, ob im Blut oder in den Organen Stoffe vorhanden sind, die instande sind, mit den betreffenden Giften Adsorptionsverbindungen einzugehen, die schwächer oder stärker wirken als die Gifte selbst. So wirkt z. B. das Pilocarpin auf den isolierten Dünndarm mancher Säuger nicht; wenn man den Darm aber mit Serum durchspült und dann auswäscht, dann wirkt das Pilocarpin sehr gut; ebenso verstärkt Pepton diese Pilocarpinwirkung. — Herr Michaelis brachte eine hübsche, einfache Methode zur Bestimmung von H-Ionenkonzentrationen mittels Indikatoren: Er verwendete Indikatoren einfarbiger Natur, z. B. die Dinitrophenole ($P_H = 7-9$) und ging bei den Untersuchungen so vor: Die zu untersuchende Lösung wird mit dem betreffenden Farbstoff versetzt und eine Lösung von verdünnter z. B. $n/100$ NaOH + Farbstoff wird so lange weiter verdünnt, bis beide Lösungen den gleichen Farbenton haben. Da die ursprüngliche NaOH-Farbstofflösung als vollkommen dissoziiert, somit von bekanntem Ionengehalt angesehen werden kann, kann man die nach der Verdünnung vorhandene Ionenkonzentration berechnen. — Zum Schluß hielt Herr Rona, leider infolge der vorgerückten Zeit in stark gekürzter Form, seinen Vortrag über die Beziehungen zwischen dem elektrokinetischen Potentialsprung und der elektrischen Phasenkraft nach gemeinsam mit E. Freundlich gemachten Versuchen; er wies darauf hin, daß die thermodynamische (Nernst'sche) und die elektrokinetische (Helmholtz'sche) Potentialdifferenz nicht identisch sind; die erstere stellt den Gesamtwert dar, der zwischen dem Innern der ersten und dem der zweiten Phase besteht, die letztere den Teil, der in die verschiebbaren Flüssigkeitsschichten fällt.

Hans Handovsky (Halle a. S.).

Arbeiten technischen Inhalts.

d) Photographie.

Schrott, P. v., *Netzheliogravüre mit ätzzähiger Chromsilbergelatineübertragung auf Kupfer*. (Phot. Korresp. 55, 277, 1918.)

Gemeint ist die Behandlung des fertigen Silberbildes mit einer chromathaltigen Kupferchloridlösung. Neben der Bleichung des Silbers wird eine Gerbung der

Gelatine an den silberhaltigen Stellen angenommen. Dadurch soll sich die so behandelte Schicht auch als Aetzgrund für Kupferätzungen eignen. R. E. Lg.

Sheppard, S. E., u. F. A. Elliott, **Die Runzelung der Gelatine.** (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 132 [B], 727, 1918.)

Auf Glasplatten aufgetrocknete dünne Gelatineschichten geben bei gewissen Behandlungsarten mikroskopisch feine oder gröbere Runzelungen an der Oberfläche. Auch bei fertigen photographischen Negativen sind dieselben zu erhalten. (Vgl. Koll.-Zeitschr. 15, Taf. II, Fig. 7). Die mikroskopisch feine Form wird bei der Ausübung des Lichtdruckverfahrens mit Chromatgelatine ausgenutzt. Sie trägt auch bei zur Bildung des (nicht allein vom Dispersitätsgrad des Silbers bedingten) „Korns“ der Negative.

Eine ausgesprochene Runzelung trat auf bei der Nachbehandlung mit 30° warmem Wasser bei einer mit Pyrogallol-Soda entwickelten und mit bisulfit-haltigem Hyposulfit fixierten Bromsilbergelatineplatte. In 20° warmem Wasser entstand keine Runzelung. Von Bedeutung ist die Gerbung der Gelatine durch das Oxydationsprodukt des Entwicklers und die Aufweichung der nichtgegerbten Gelatine durch das warme Wasser. Statt deren kann man auch anwenden:

Härtungsmittel	Aufweichungsmittel
I Gersäure	Essigsäure
II Chromsäure	Heißes Wasser
III Quecksilberjodid	Jodkalium.

Harte Gelatine neigt mehr dazu als weiche.

Die Quellungsausdehnung geht natürlich in der Hauptsache senkrecht zur Glasunterlage vor sich. Kommen die Runzelungen infolge der beschränkten Ausdehnungsfähigkeit in der anderen Richtung zustande? D. h. hebt sich die auch in dieser Richtung gedehnte Schicht doch an einzelnen Stellen unter Faltenbildung vom Glase ab? Diese Runzelbildungstheorie wird hier verworfen. [Unter gewissen Bedingungen können jedoch Blasen dadurch entstehen. Vgl. Liesegang, Beitr. z. e. Kolloidchemie d. Lebens, 1909, 19–22.] Dafür wird auf das Nebeneinanderbestehen von quellenden und nichtquellenden Teilen das Hauptgewicht gelegt. Dies allein soll die Entstehung von (auch nach der Trocknung) bleibenden Tälern und Hügeln erklären. Auch zu rhythmischen Erscheinungen kann es dabei kommen. Dieselben werden mit den Silberchromatbänderungen in Gelatine-gallerten verglichen. R. E. Lg.

Weigert, F., **Zur Theorie der photographischen Prozesse.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [II] 616, 1919.)

Weigert hatte (Zeitschr. f. Elektr. 23, 357, 1917) eine mechanische Hypothese aufgestellt: Bei der Lichtabsorption in lichtempfindlichen Stoffen finden wahrscheinlich in vielen Fällen Verschiebungen und Abstoßungen sehr eng benachbarter Moleküle statt. Das bedingt in den AgBr-Gelatinekomplexen der photographischen Trockenplatten eine Art Quellung. An diesen durch Belichtung veränderten Stellen soll der Entwickler stärker adsorbiert werden. Dadurch die raschere Reduktion des belichteten AgBr. Dieser Erklärungsversuch des latenten Bildes leugnet einerseits die Ueberführung des AgBr in eine niedrigere Oxydationsstufe und andererseits eine eigentliche „Zerstäubung“.

Eine Stütze der „Lichtquellungshypothese“ erblickt Weigert in folgendem Versuch mit farbenempfindlichen Photochloriden: „Wenn man die lichtempfindlichen Komplexe kugelförmig annimmt, so müßten sie

beim Aufquellen im natürlichen Licht kugelförmig bleiben. Bei Belichtung mit linear polarisiertem Licht müßten sie dagegen ellipsoidförmig deformiert werden. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein: Die Färbung einer mit rotem linear polarisierten Licht bestrahlten Photochloridschicht ist dichroitisch geworden. D. h. bei Betrachtung mit einem Nikol'schen Prisma erscheint sie bei einer bestimmten Polarisationssebene, und zwar bei derjenigen, mit der die Aufnahme gemacht wurde, am hellsten, senkrecht dazu am dunkelsten rot. Gleichzeitig ist die Schicht doppelbrechend geworden.“

Der (auch) unabhängig von der Theorie außerordentlich wichtige Effekt zeigte sich auch an Farbstoffen der Zinnreihe in Kolloidumhäutchen. Diese bleichen bei Belichtung mit polarisiertem Licht dichroitisch aus. Dabei wird der Schicht eine starke Doppelbrechung erteilt. Auch nach vollkommenem Ausbleichen des Farbstoffs bleibt sie erhalten. [Ihr Sitz ist also hier wohl im Bindemittel.] Auch vor merklicher Ausbleichung der Schicht ist sie schon vorhanden.

Das wenig disperse AgBr der hochempfindlichen Platten ist dem Versuch nicht zugänglich. Denn von ihm wird das polarisierte Licht in natürliches verwandelt. R. E. Lg.

Werthen, M., **Mit lichtempfindlicher Emulsion überzogener Metallfilm.** (Phot. Korresp. 56, 131, 1919.)

Eine dünne Zwischenschicht von Wasserglas verhindert nach D. R. P. Nr. 301018 das sonst eintretende Abblättern der Emulsion von der Metallunterlage. R. E. Lg.

e) Färberei.

Feigl, F., **Studien über die Anfärbbarkeit anorganischer Körper.** (Oesterr. Chemiker-Ztg. [2] 22, 36, 42, 1919.)

Kolloide Farbstoffe mit einer Atomzahl über 44 werden bei basischem Charakter durch Kaolin, Feldspat und SiO₂ adsorbiert; bei saurem Charakter durch Al(OH)₃. Durch Anhängung von Sulfogruppen wird der kolloide Charakter der Farbstoffe und damit deren Adsorbierbarkeit abgeschwächt. R. E. Lg.

Müller, F., **Verfahren zum Bescheren von Seide mittelst Hämatoxylin.** (Seife 3, 490, 1919.)

Fügt man wasserlösliche Phosphate (nach D. R. P. Nr. 306782) zum Hämatoxylinbad, so wird die sonst bekannte Beschwerung der Seide noch erhöht. R. E. Lg.

Zänker, W., **Untersuchungen über den Aufbau hochgeschwefelter Schwefelfarbstoffe.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 49, 1919.)

Stützen für die Wo. Ostwald'sche Auffassung der Schwefelfarbstoffe als kolloide feste Lösungen von hochdisperssem Schwefel verschiedenen Dispersitätsgrades in organischen Verbindungen. Die rein chemische Theorie kann nur für niedergeschwefelte Farbstoffe in Betracht kommen. „Beide Auffassungen brauchen sich nicht notwendig auszuschließen, sondern ergänzen sich gegenseitig, wenn man annimmt, daß der aktive 4 bis 6wertige thiozonartige Schwefel S-S-S für das Zustandekommen des dispersen Systems notwendig ist, und die entstehenden Thiozonide, wie in so ausgeprägter Weise das Thiozon selbst, die Fähigkeit besitzen, weiteren Schwefel beliebiger Art, wahrscheinlich aber besonders in der Form S₈ in sich aufzunehmen. Die sich hierbei abspielenden kolloidchemischen Vorgänge bedingen zweifellos auch die

hervorragend kolloiden Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe und ihren färbenden Charakter.“ — „Die Größe und das Gefüge der im Farbbade befindlichen kolloiden Farbstoffpartikel muß von ganz bestimmter Art sein, wenn der Farbstoff von der gleichfalls kolloiden Textilfaser aufgenommen werden soll. Der Aufbau des kolloiden Gefüges ist zweifellos das Wichtigste bei der Herstellung der Schwefelfarbstoffe. Denn durch die günstige Beeinflussung der Löslichkeitseigenschaften verleiht es ihnen erst die erforderliche Affinität zur Faser.“ R. E. Lg.

f) Gerberci.

Anonym, Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Einbadchrombrühen. (Gerber 45, 191, 1919.)

Nach Versuchen von Wilson u. Kern (Journ. of the ALCA 1918, 154) vermag ein Zusatz von Neutralsalzen die Beständigkeit der kolloiden Chromsalzlösungen zu erhöhen. Es wirken in steigendem Maße: KBr, KCl, KNO₃, NH₄Cl, NaCl, MgCl₂, MgSO₄, Na₂SO₄. Es wird dies mit dem Hydratisierungsgrad dieser Salze in Beziehung gebracht. Temperaturerhöhung vermindert den Hydratisierungsgrad und damit die Wirksamkeit der Neutralsalze.

Nach Procter und Griffith (Journ. of the ALCA 1917, 612.) vermindert ein Neutralsalzzusatz die Eindringungsfähigkeit des Chroms in die Haut. Aber dieser Mangel wird kompensiert durch die grössere Beständigkeit: Infolge der die Beständigkeit erhöhenden Wirkung der Neutralsalze kann man stärker basische Chrombrühen verwenden. Dadurch kommt weniger Säure in das Leder. R. E. Lg.

Seel, E., K. Hils u. K. Reihling, Ueber Untersuchung und Beurteilung militärischer Ausrüstungsgegenstände aus Leder. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 4, 1919.)

Die Verfahren zum Nachweis freier H₂SO₄ im Leder genügen noch nicht den Anforderungen. „Zweifellos kann die aufgenommene H₂SO₄ ebensowohl eine chemische Bindung mit organischen Substanzen eingehen, wie es denkbar ist, daß sie durch Adsorption festgehalten wird. Dabei muß es als durchaus möglich erscheinen, daß die H₂SO₄-haltigen Kolloide reversiblen oder irreversiblen Charakter haben, so daß beim Auslaugen mit Wasser im ersten Fall Solbildung der H₂SO₄-haltigen Kolloidkomplexe eintreten, im zweiten Fall nicht. Schließlich bleibt noch dahingestellt, inwieweit diese reversiblen Kolloide durch das Wasser bis zur Aufspaltung freier H₂SO₄ hydrolysiert werden.“ R. E. Lg.

Smaio und Wladika, Direkte Ueberführung von Gerbbrühen in wasserarme, pulverförmige Festextrakte. (Gerber 45, 189, 1919.)

Beim Eindampfen der Lösungen würde die Gefahr eines Uebergangs der leichtlöslichen Gerbstoffe in unlösliche bestehen. Bei den folgenden Verfahren wird deshalb die Temperaturerhöhung vermieden. Die kalte Flüssigkeit wird mittelst Preßluft durch Düsen in einem geschlossenen Raum feinst versprüht. Der Wasserdunst wird fortwährend abgesaugt. Es sinkt dann ein Pulverregen auf den schiefen Raum des Bodens. Das Verfahren hat sich auch zur Ueberführung mancher anderer kolloid gelöster Stoffe in die feste Form bewährt. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Gösel, F., Ein neues Kautschukersatzmittel. (Seife 3, 462, 1919.)

In HNO₃ emulgiertes Sojabohnenöl wird auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit ammoniakalischem Wasser gewaschen. Darauf folgt ein Erhitzen auf 150°. Die Vulkanisation kann in der bekannten Weise vorgenommen werden. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel,

Anonym, Verarbeitung von Leimleder zu Leim. (Farben-Ztg. 24, 704, 1919.)

Die Lederabfälle leiden stark durch die mehrwöchentliche Behandlung mit Kalk und das nachträgliche Auslaugen mit Salzsäure. Ein Teil der leimgebenden Stoffe wird dabei zerstört. Dies vermeidet man nach dem Schweiz. Patent 75452 durch die nur Stunden dauernde Behandlung mit den Enzymen der Bauchspeicheldrüse. R. E. Lg.

Anonym, Agaragar-Herstellung in Japan. (Farben-Ztg. 24, 780, 1919.)

Die entfärbten Gelidium-Algen (*Gracilaria* ist weniger gut) enthalten 22—25 Proz. Galaktan und 1—5 Proz. Pentosan. Nach dem Zerschneiden werden sie mit Wasser gekocht, die Flüssigkeit durch Tücher geseiht und erkalten gelassen. Die Gallerte („Tokoroten“) wird gefrieren gelassen. Beim Auftauen fließt ein Teil des Wassers ab. Das wird mehrfach wiederholt. [Vgl. einen analogen Vorschlag für die Trocknung der Gelatine: Koll.-Zeitschr. 10, 225, 1912.] Dadurch wird die Masse auch von den löslichen Bestandteilen befreit. R. E. Lg.

Anonym, Hausenblase. (Drogisten-Ztg. 45, 637, 1919.)

Außer der Fischblase des Hausens benutzt man jetzt auch diejenigen anderer Fische und auch Fischdärme. Durch mehrtägiges Weichen in Wasser werden diese zunächst von Blut und Fett gereinigt. Nach dem Trocknen wird die allein brauchbare innere Schicht abgetrennt. Man benutzt sie besonders als Klärmittel für Wein, zur Bereitung von Gelees und englischem Pflaster, für Klebmittel, Kitte usw. R. E. Lg.

Clark, A. W., u. L. Du Bois, „Gallertwert“ von Gelatine und Leim. (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 132 [B], 707, 1918.)

Eine Reihe gleicher Reagenzgläser wird gefüllt mit je 10 ccm einer 1, 2 usw. bis 6prozentigen Lösung der zu untersuchenden Gelatine. Bei Leim kann man ev. bis auf 30 Proz. gehen. Diese werden bei niedriger Temperatur erstarren gelassen. Dann kommen sie in ein Wasserbad von langsam steigender Temperatur. Der Verflüssigungspunkt wird durch Neigen der Gläser festgestellt. Die wiedergegebenen 7 Kurven mit Temperaturen als Ordinaten und Konzentrationen als Abszissen geben sehr verschiedene Bilder. Bei Gelatine ist der Abstand zwischen 1 und 3 Proz. meist recht weit. Dann liegen die Daten bis 6 Proz. aber sehr dicht zusammen. Z. B. 28° für 4 Proz. neben 30° für 6 Proz. In einem anderen Fall 28° für 2 Proz. neben 30° für 5 Proz. Für Leim ist die Methode weniger geeignet. R. E. Lg.

Gelms, P., B. Linke u. L. Radlberger, Analysen von Klebe-Ersatzstoffen. (Farben-Ztg. 24, 483, 1919.)

a) Ein „Klebstoff Brillant“ bestand aus Leim 35, Chlorzink 9, NaCl 2, Wasser 56 Proz. Bei den andern, nämlich b) „Gummiarabikumsatz Graphikus“,

c) „Spezialkleber Pick-Fix“, d) „Klebemittel Artika“ und e) Gummiersatz F. Pühringer wird die Kaltflüssigkeit des Leims durch CaCl_2 erzielt, nämlich in Prozenten:

	Leim	CaCl_2	Wasser
b	38	14	48
c	50	10	20
d	32	13	55
e	40	15	45

c enthält außerdem noch 20 Proz. Kaolin und etwas Wasserglas. R. E. Lg.

Micksch, K., **Die Anwendung der Kälte in der Leim- und Gelatine-Industrie.** (Farben-Ztg. 24, 664, 1919.)

Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Stoffe soll die Vorbehandlung mit Kalk und darauf mit Säure bei einer nicht höheren Temperatur als 15° erfolgen. Zum raschen Erstarren der Knochenleimlösungen hat sich die Anwendung von flachen Schalen, die auf 4° abgekühlt werden, sehr bewährt. Getrocknet werden die Gallertscheiben in Luft von etwa 20° , welche weniger als 0,5 Proz. Feuchtigkeit enthalten sollte. [Vgl. den Vorschlag zur Entwässerung der Gallerte durch Frost: Liesegang, Kolloid-Ztschr. 10, 227, 1912.] R. E. Lg.

Pfrenger, M., **Beitrag zur Untersuchung von Gummiarabikum.** (Apoth.-Ztg. 33, 195, 1918.)

Bei einem Zusatz von Na_2CO_3 würde die unmittelbare Reaktion mit Jodlösung bei einem Gehalt an Stärke unmöglich werden. Es ist dann eine Neutralisation des Na_2CO_3 durch HCl nötig. R. E. Lg.

Stich, C., **Zur Injektionsgelatine und ihrer Viskosität.** (Pharmaz. Ztg. 62, 524, 1917.)

Stich erinnert an seine ältere Vorschrift: 1. Neutralisation der gelösten Gelatine mit NaOH . [Wäscht man die Folien wiederholt aus und löst sie erst dann, so ist dieser Zusatz nicht nötig. Ref.] 2. Zusatz von Karbolsäure, danach von Hühnereiweiß. 3. Eine Stunde lang in bedeckter Schale im Dampfbad erhitzen. Das koagulierende Eiweiß nimmt die mechanischen Verunreinigungen der Gelatine auf. 4. Filtration. 5. An zwei aufeinanderfolgenden Tagen je 30 Minuten in Glasstopfenflaschen auf 100° erhitzen. In der Zwischenzeit Brutofentemperatur, um das Auskeimen von etwa noch vorhandenen Tetanusregnern zu bewirken. Die Gelatinelösung bleibt in den Flaschen, welche paraffiniert werden.

Bei Aufnahme einer derartigen Vorschrift in das neue Arzneibuch sollte auch eine Untersuchung des Viskositätswertes vorgeschrieben werden. Weil sich dieser je nach der Erhitzung sehr ändern kann. J. Traube's Viskostagnometer ist wegen des zähen Charakters der 10- oder 20prozentigen Gelatinelösung nicht zu empfehlen. Dagegen wohl die Viskosimeter von P. Meyer und E. Schmidt.

Beispiel: Eine 20prozentige unfiltrierte Gelatinelösung wurde bei 50° geprüft, dann mehrmals hintereinander je 2 Stunden in verschlossenem Gefäß auf 100° erhitzt und wieder bei 50° geprüft.

Auf 100° erhitzt	0	2	4	6	Std.
Tropfenzahl in $30''$	13	18	24	30	

Tropfenzahl bezogen auf 1 bei Ostündigem Erhitzen

auf 100°	1	1,4	1,8	2,3
---------------------------	---	-----	-----	-----

[Nach den Erfahrungen des Ref. schwankt die Viskosität der, z. B. von E. Merck in den Handel gebrachten zehnpromzentigen Gelatine in Ampullen beträchtlich. Zuweilen ist sie an einem warmen Sommertage dickflüssig, in anderen Fällen dagegen gallertig. Es ist fraglich, ob die zuweilen ausgesprochene Furcht vor Abbauprodukten der Gelatine begründet ist. Ref.]

Durch eine Filtration — besonders bei Verwendung von Kieselgur — erleidet die Gelatine bezüglich ihres Prozentgehaltes eine ziemlich starke Einbuße; nach H. Trunkel (Pharm. Ztg. 61, 65, 1916) $\frac{1}{4}$ und mehr. Es mußte also dann die Endkonzentration noch einmal festgestellt werden. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Aschan, O., **Untersuchungen über die Papierleimung.** (Meddel. fr. Industr. Centr. 1917, Nr. 4; Chem. Zentralbl. 1919 [II], 190.)

Die Leimschubstanz besteht aus einer Mischung von harzsauren Tonerde mit freien (durch Aether ausziehbaren) Harzsäuren und etwas freier Tonerde. Ein Ueberschuß an freier Harzsäure vermag einen Mangel an harzsauren Tonerde nicht zu ersetzen.

Zu der freien Harzsäure hat die Papierfaser keine Affinität. Eher scheint die kolloid aufgebaute Faser eine gewisse Affinität zu der gleichfalls kolloiden Tonerde zu besitzen. R. E. Lg.

Durst, G., **Ueber das Verhalten von Baumwolle gegen essigsäure Tonerde.** (Chem.-Ztg. 43, 374, 1919.)

Bestätigung der von R. Haller (Chem.-Ztg. 42, 597, 1918) behaupteten Adsorption von Aluminiumhydroxyd aus essigsaurer Tonerde durch Baumwolle. Dieselbe zeigt sich bei der Behandlung mit alkoholischer Alizarinlösung durch Rosafärbung an. R. E. Lg.

Freund, H., **Unsere Ersatzstopfen in der Kriegszeit. II.** (Pharmaz. Ztg. 64, 215, 223, 1919.)

Auch „die geradezu krankhafte Erfindungswut bzw. der große Konkurrenzneid auf dem Gebiet der Ersatzstoffe hat die vorzüglichen plastischen Eigenschaften des Korks bisher nicht vollwertig zu ersetzen vermocht“. Auf die Zusammenstellung der zahlreichen patentierten Verfahren sei nur hingewiesen. [Vgl. auch H. Freund, Pharmaz. Zentralhalle 60, 185, 1919.] R. E. Lg.

Reed, E. O., **Eine Methode zur Bestimmung des Absorptionsvermögens von Papier.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 10, 44, 1918.)

1 ccm einer Tinte werden als Tropfen auf die wagerecht ausgespannten Papiere fallen gelassen. Die bis zur vollständigen Aufsaugung notwendigen Zeiten geben die Vergleichszahlen des Absorptionsvermögens. R. E. Lg.

Süvern, K., **Ueber Errolith.** (Zentralztg. f. Opt. und Mech. 40, 236, 1919.)

Ein Ersatz für Hartgummi, Horn usw. aus Heferückständen. Neben den zarten Zellulosemembranen der Hefezellen enthalten letztere auch noch eine gewisse Menge Eiweiß. Beide reagieren mit Formaldehyd. Zur Vollendung der Reaktion und zur Formung wird das Material bei Temperaturen zwischen 60° und 140° einem Druck von bis zu mehreren hundert Atmosphären ausgesetzt. Bei ganz durchgeführter Härtung besitzt es gar keine Quellsfähigkeit mehr. R. E. Lg.

Will, W., Zur Frage der Beurteilung von Nitrierzellstoff auf Brauchbarkeit für die Pulverfabrikation mit Hilfe einer Viskositätsbestimmung. (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 133, 1919.)

Leider läßt sich die Viskosität nicht als Maß für die Brauchbarkeit eines Zellstoffs für die Pulverfabrikation benutzen. Denn die Viskositäten innerhalb ein und derselben Zellstoffmasse zeigte sich außerordentlichen Schwankungen unterworfen. Die Verarbeitbarkeit einer aus Zellstoff gefertigten Pulvergelatine hängt zum mindesten noch von weiteren Umständen ab als der Viskosität des Zellstoffs oder seines Nitrats. Ein wichtiger Umstand scheint z. B. der Grad der Mahlung des nitrierten Zellstoffes zu sein. R. E. Lg.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Anonym, Das Tauchverfahren. (Farben-Ztg. 24, 963, 1919.)

Die zum Eisenschutz brauchbaren Leinöl- oder Leinölfirnispräparate müssen zum Tauchverfahren stark verdünnt werden. Sonst wird der Auftrag zu dick. Dadurch steigt aber die Permeabilität der getrockneten Membran. Deshalb wird hier davor gewarnt. Bei Zapon-, Sprit- und ähnlichen Lacken für kleinere Gegenstände besteht diese Gefahr nicht. R. E. Lg.

Anonym, Flüssige Waschmittel. (Seifensieder-Zeitung 46, 184, 1919.)

Einige Vorschriften mit Karragheenschleim (1 Teil Moos auf 20–30 Teile Wasser). Als Alkali kommt Soda, Wasserglas oder auch Natriumborborat hinzu. Sämtliche Vorschriften haben als Schaumbildner auch eine Abkochung von Quillajarinde. R. E. Lg.

Anonym, Verwendung der Nitrozelluloselacke bei der Lederzurichtung. (Gerber 45, 141, 1919.)

Bei Verwendung von niedrig siedenden Lösemitteln schlägt sich infolge der bei der raschen Verdunstung entstehenden Kälte etwas Wasser auf der Schicht nieder. Dadurch scheidet sich die Nitrozellulose als weißer Belag aus. Bei den langsam verdunstenden hochsiedenden Lösemitteln ist dies nicht der Fall. Wegen des Preises und der allzu langsamen Trocknung werden gewöhnlich Mischungen verwendet.

Nach D. R. P. Nr. 276 661 kann durch einen Zusatz von Oxalsäure zu einer Zelluloidlösung in Azeton deren Viskosität auf ein Zwölftel herabgesetzt werden. Auch Wein- und Zitronensäure machen die Masse leichter flüssig. Diese Mischungen sind als Lederkitt verwendbar. R. E. Lg.

Bain Mc, J. W., Seifenlösungen als Typ kolloider Elektrolyte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 249, 1918. — Seifensieder-Ztg. 46, 137, 181, 1919.)

Seifenlösungen sind „Salze, in denen ein Ion durch eine ionische Mizelle ersetzt ist, die hohe Leitfähigkeit und große Solvation zeigt und eine große Zahl elektrischer Ladungen führt.“ In diesen vermag große Verdünnung die fast vollständige Bildung einfacher Elektrolyte, andererseits hohe Konzentration oder die Hinzufügung anderer Substanzen die quantitative Bildung neutralen Kolloids herbeizuführen.

Konstitution von wässrigen Seifenlösungen. Bei sehr hoher Verdünnung teilweise hydrolysiert zu saurer Seife + freiem Alkali. Erstere ist ein Mittelding zwischen dem neutralen Salz NaR und der sauren Seife NaHR₂. Sie ist in grober oder kolloider Beschaffenheit in Suspension. In $\frac{1}{10}$ n-Lösungen ist die Hydrolyse schon sehr zurückgedrängt. Hierin ist die Seife in der Hauptsache als einfacher Elektrolyt in wahrer Lösung mit einfachen Ionen vor-

handen. „In dem Maße wie die Konzentration zunimmt, vereinigen sich die Fett-Ionen rasch miteinander, um Ion-Mizellen zu bilden, bis in $\frac{1}{2}$ n- oder $\frac{1}{10}$ n-Lösungen der kolloide Elektrolyt die ganze Seife umfaßt, wobei die Hydrolyse noch unbedeutender wird. Mit dem Wachsen der Konzentration wird die Ion-Mizelle weniger solvatisiert und leitet sogar besser. Der einzig verbleibende kristalloide Bestandteil ist das Na- oder K-Ion, da sogar die undissoziierte Seife jetzt vollständig in der Form von Kolloid vorhanden ist.“

Zusammensetzung des Seifenkerns. „Mit zunehmender Konzentration nimmt die Dissoziation des kolloiden Elektrolyten ab, und die Zusammensetzung der Mizella — die als Kolloid die meisten vorhandenen Stoffe, wahrscheinlich auch das neutrale Kolloid, sorbiert, d. h. adsorbiert und absorbiert — nähert sich derjenigen neutraler kolloider Seife.“ Vollständiger als Konzentrationserhöhung führt Salzzusatz dazu. Es fehlten bisher Angaben, wieviel von dem in einem Stück Seife enthaltenen Wasser und Salzen „im festen Teil des Kerns wirklich gebunden“ und wieviel nur mechanisch in den Maschen eingelagert ist. Bei Natriumpalmiat, das bei 90° durch gesättigte NaCl-Lösung ausgesalzen wurde, beträgt das „gebundene“ Wasser 2,1 H₂O auf 1 NaP.

Die Hydrolyse von Seifenlösungen wurde bestimmt durch Katalyse von Nitrosotriazetonamin. Die Seifen der höchsten Fettsäuren sind die alkalischsten. „Die Alkalität ist bei niedrigen Temperaturen geringer, bis die Lösung heterogen wird, worauf die Alkalität um ein Vielfaches zunimmt.“ Mit der Waschkraft hat die Alkalität nur wenig zu tun. (Spring.) Diese Eigenschaft verdanken sie ausschließlich den Kolloiden.

Die Leitfähigkeit ist eine hohe; in konzentrierten Lösungen sogar abnorm hoch. „Die Ersetzung des relativ schwerfälligen echten Ions durch die besser leitende Mizelle und die am Schluß allmählich fallende Konzentration dieser bei noch weiterem Wachsen der Konzentration der Lösung spiegeln sich in den wiedergegebenen Kurven der Leitfähigkeit.“

Die osmotischen Eigenschaften. „Die Osmometermethode ist offenbar nicht benutzbar für ein System, in welchem ein Gleichgewicht zwischen kolloiden und kristalloiden Formen desselben Materials herrscht; es sei denn, daß eine genau halb permeable Membran für diesen Zweck gefunden werden könnte.“ Da auch die anderen Methoden bei der Seife versagen, baute Verf. eine noch nicht näher beschriebene Taupunktmethode zur Bestimmung ihres Molekulargewichts aus. — „Bei konzentrierten Lösungen der höheren Fettsäuren (etwa von C₁₂ aufwärts) ist die Gesamtmenge der osmotischen Aktivität dem Na- oder K-Ion allein zuzurechnen, und das sogar nur bei der Annahme, daß die Leitfähigkeit des negativen Trägers (d. h. der kolloiden, ionischen Mizelle) fast eine ebenso große ist wie die des K-Ions.“

Wirkung der Temperatur. „Bei Seifenlösungen, die klar und annähernd homogen sind, begünstigt eine niedrigere Temperatur die Bildung von Kolloid. Dieses Kolloid ist dann höher hydratisiert als bei höheren Temperaturen.“ — Solange sich die Seifen in Lösung befinden, ist zwischen K- und Na-Seifen sehr wenig Unterschied. Nur sind erstere immer kolloider.

Das Verhalten gemischter Seifen ist nicht additiv. — Uebersättigte Lösungen bleiben oft jahrelang bestehen. Durch Impfung oder mechanische

Erschütterung können diese zur Erstarrung gebracht werden. R. E. Lg.

Bärlocher, O., **Pastenförmiges Waschmittel.** (Seifensieder-Ztg. 46, 881, 1919.)

Nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren wird Wasserglaslösung mit Natriumkarbonat versetzt. Dabei bildet sich ein dem Pentasilikat näherndes Alkalisilikat. In diesem ist ein Kieselsäuregel fein verteilt. Dasselbe wird durch eine geringe Menge von Magnesiumhydroxyd stabilisiert. Es ist dadurch vor Entquellung und Erhärtung geschützt. R. E. Lg.

Buchner, G., **Ueberflüssigkeit des Saponinzusatzes bei Tonwaschmitteln.** (Drogisten-Ztg. 45, 2073, 1919.)

Die Saponine werden durch die Tone der tonhaltigen Waschmittel adsorbiert. Infolge dieser Inaktivierung ist ihr Zusatz ein unnützer. R. E. Lg.

Bürstenbinder, R., **Die Wirkungsart der die Gerinnung von Holzöl verzögernden oder verhindernden Zusätze.** (Farben-Ztg. 23, 243, 1917.)

Krumbhaar hatte (ibid. 21, 877, 1915) angenommen, daß Kolophonium nur durch seinen Gehalt an freien Harzsäuren die Gerinnung des Holzöls hindere. Diese Säuretheorie kann nicht stimmen. Denn auch neutrale Harzkörper wie Kalkharze wirken so. Eine Uebersicht über die in verschiedenen Patenten beschriebenen Zusätzen macht es wahrscheinlich, daß nicht eine chemische, sondern eine mechanische Wirkung anzunehmen ist. Bei der Polymerisation verdicken sich die Fettsäuren unter Glycerinabspaltung. „Es tritt also ein Zusammenklumpen der einzelnen Moleküle ein. Bei allen Zusätzen erklärt sich die mechanische Wirkung durch die Verhinderung dieser Verdickung.“ So wirkt schon 1_{10000} Schwefel gerinnungsverzögernd. Größere Mengen sind vom Glycerinester des Kolophoniums und von Kumaronharz nötig. Letzteres wirkt übrigens im Lack nicht günstig, da er den Anstrich lange klebrig hält und schließlich ein Reißen veranlaßt.

Anders wirkt der Zusatz von oxydiertem Terpentinöl (D. R. P. 257601): Auf Glas gestrichenes Holzöl trennt sich nach kurzer Zeit in zwei Schichten. Der größte Teil (85 Proz.) trocknet in 15 Stunden trüb und weich auf, der andere Teil in vier Tagen glatt und durchsichtig. Es solches Trennen kann durch schnelles Trocknen des Anstrichs verhindert werden z. B. durch Sikkative oder oxydiertes Leinöl. Der Anstrich wird dann einheitlich glatt und klebfrei. (Verharzen der Elaeomargarinsäure.) Bei einer kombinierten Anwendung ist zu beachten, daß die metallischen Sikkative katalytisch alle Superoxyde, also auch das oxydierte Leinöl mit der Zeit zersetzen. R. E. Lg.

Clemen, **Lackhärteprüfer.** (Farben-Ztg. 24, 412, 1919.)

Eine Stahlspitze schleift mit bestimmtem Druck über eine Lackschicht, welche eine bestimmte Zeit auf einer ganz ebenen Glas- oder Blechplatte aufgetrocknet ist. Mehr oder weniger starkes Eindringen der Schicht zeigt einen sehr widerstandsfähigen elastischen Lack von guter Härte an. Ein muscheliges Abspringen tritt bei einem mehr, harten (mageren) als elastischen (fetten) Lack ein. So bei mageren Kopal-, Asphalt-, Harz-, Spirituslacken. Das Umgekehrte führt zu einem Durchschneiden der Schicht mit Bildung von Ritzspänen. R. E. Lg.

Fabris, **Wachsuntersuchung.** (Seife 3, 771, 1919.) Die Bestimmung der Viskosität seiner Lösung in Nitrobenzol kann dienen zur Ermittlung der Reinheit

eines Waches. Die Viskosität beträgt (diejenige des Nitrobenzols = 1 gesetzt) bei Bienenwachs (gelb) 15,23—16,30, (weiß) 16,54—17,53, Karnaubawachs 42,03—43,03, Japanwachs 20,71—21,12, Talg 6,31 bis 8,50, Stearin 12,39—13,05, Walrat 6,74—7,42, Paraffin 3,49—6,69. Bei einer Viskosität von mehr als 16 ist ein Wachs mit Karnauba- oder Japanwachs versetzt. Bei weniger als 15 enthält es Talg, Stearin oder Paraffin. R. E. Lg.

Fiske, C. H., **Die Verhinderung des Schäumens.** (Journ. of Biol. Chem. 35, 411, 1918.)

Das beim Durchblasen von Luft durch seifen- oder eiweißhaltigen Lösungen auftretende Schäumen kann verhindert werden durch einen Zusatz von Isoamylisovaleriat. R. E. Lg.

Leimdörfer, J., **Das Schäumen der Seifen.** (Seifensieder-Ztg. 46, 273, 295, 317, 339, 1919.)

Kaliseifen bilden einen kleinblasigen Schaum. Wegen seiner großen Beständigkeit verzögert er stark das Eintrocknen der Seifenschicht. Deshalb wird die Kaliseife beim Rasieren bevorzugt. Die hygroscopischen Eigenschaften tragen dazu bei.

Die großen Blasen der Natronseifen des Kokos- und Palmkernöls platzen leicht. Auf der Haut kann man die ruckweisen Spinnungen des beim Eintrocknen daraus entstehenden Netzes spüren.

Großblasigen Schaum zeigen auch die nicht ausgesalzene Natronseife des Rizinusöls, die Seifen des Oliven-, Kürbiskern- und Sonnenblumenöls. Darauf folgen Knochenöl, Knochenfett, Schweinefett, Pferdefett. Ein stark abnehmendes Schaumvermögen zeigen dann die Seifen des Talgs, der halbtrocknenden und trocknenden Öle, des Stearins, chinesischen Pflanzentals, der gehärteten Öle, des Rüßöls und Rüllöls.

Eng hängt die Schaumkraft mit der Geschwindigkeit der Quellung zusammen. Man kann darauf sogar ein Bestimmungsverfahren begründen. Eine zu große Zahl anwesender Elektrolyte, zu schnelle Hydrolyse oder zu große Elektrolytempfindlichkeit der Seife selbst hemmen das Schäumen sehr.

Ein Weg zur Hintanhaltung der Hydrolyse und zur Herabsetzung der Elektrolytwirkung besteht in einem Zusatz eines Schutzkolloids zur Seife. Dieser kann während der Erzeugung oder nach erfolgter Verseifung erfolgen. Dieses Schutzkolloid muß gegenüber den Alkalien mehr Stabilität aufweisen als die Seife. Durch Einschluss der Elektrolyte soll die Verbesserung der Schaumwirkung erfolgen. Bei Benutzung eines quellbaren festen Körpers als Schutzkolloid kann auch die Härte der Seife wesentlich verbessert werden. R. E. Lg.

Ljubowski, St., **Ueber die natürlichen und veränderlichen Eigenschaften der Paraffine.** (Chem.-Techn. Fabrikant 16, 429, 1919.)

Zu Täuschungszwecken (Ceresin-Imitation, Wachsersatz, für die Kerzenfabrikation usw.) führt man oft absichtlich ein Opakmachen des festen Paraffins herbei. Man erreicht dies durch starkes Einrühren von Luft. Die in der erstarrenden Paraffinmasse verbleibenden feinsten Luftbläschen macht sie dem teureren Ceresin ähnlicher. Das durch einen Oelgehalt bewirkte Opakwerden ist mit dem milchweißen Aussehen nicht zu verwechseln. Viele andere Stoffe (Stearin-, Palmitinsäure, Alkohole, Ketone und einige aromatische Verbindungen) mischen sich klar mit dem warmflüssigen Paraffin. Beim Kristallisieren des letzteren scheiden sie sich emulsionsförmig aus. Talg oder Schmalz würden sich dagegen vollkommen vom Paraffin abtrennen. R. E. Lg.

Marschalk, **Die Herstellung von Stiefelwischse und Schuhcreme.** (Farben-Ztg. 24, 965, 1919.)

I. Wasserdichte Kautschukwischse: 10 T. Spodium, 10 T. Kartoffelsirup, 1 T. Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehen wird die Mischung nach Zugabe von 1 T. Kautschuk und 2,75 T. Leinöl erwärmt. — II. Kautschukölwischse: 45 T. Sirup, 60 T. Elfenbeinschwarz, 12 T. Essig, 12 T. Vitriolöl. Nach siebentägigem Stehen setzt man unter Erwärmung eine Lösung von 5,5 T. Kautschuk in 4,5 T. Rüböl hinzu. — III. Flüssige Kautschukölwischse: 15 T. Sirup, 20 T. Elfenbeinschwarz, 14 T. Essig, 8 T. Vitriolöl, 4 T. Gummiarabikum in wässriger Lösung, 3 T. Kautschuköl. [Der H_2SO_4 -Gehalt dieser Emulsionen dürfte aber dem Leder nicht gut bekommen! Ref.] R. E. Lg.

Miethe, A., **Haltbare Silberspiegel für astronomische und andere optische Zwecke.** (Centralz. f. Opt. u. Mech. 40, 157, 1919.)

Kolloide mit Wasser als Dispersionsmittel (Gelatine usw.) sind zur Erzeugung von Schutzüberzügen auf versilberten Glasplatten vollkommen ungeeignet. Schwefelwasserstoff und schweflige Säuren diffundieren so rasch hindurch. Bei Kollodium und vielen anderen Mitteln bilden sich beim Trocknen Strukturen aus. Diese machen sie für optische Zwecke unbrauchbar. Diese Strukturbildung hängt stets mit einer Hygroskopizität des Materials zusammen. Am geeignetsten ist Zaponlack. Jedoch muß darin das Azeton wegen seiner Mischbarkeit mit Wasser vollkommen ersetzt werden durch Amylacetat. Verdünnung der aufzutragenden Lösungen führt zu einer Erhöhung der Permeabilität. Besonders Benzolzusatz zu Harzlacken steigert diese. Jedoch verträgt Amylacetat-Schießbaumwolle eine auffallend starke Verdünnung. R. E. Lg.

Oelschläger, E., **Die Zähigkeit von Oelen.** (Zeitschr. d. Ver. D. Ingen. 62, 422, 1918.)

Aus den Mischungsverhältnissen läßt sich die Zähigkeit von Oelmischungen nicht unmittelbar berechnen. Annähernd gilt folgende Formel:

$$E_{1+2} = \frac{n_1 E_1 + k n_2 E_2}{n_1 + k n_2}$$

Darin ist E_2 die Zähigkeit des dünnflüssigeren Oels. n_1 und n_2 gibt die Menge der beiden Oele an. k kann = $\sqrt{E_1 E_2}$ gesetzt werden. R. E. Lg.

Prior, E., **Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels.** (Seifensieder-Ztg. 46, 206, 1919.)

Im Tragant sind Kolloide enthalten, welche bei geeigneter Präparation in Mischung mit schaumbildenden und fettlösenden Stoffen eine die Seife ersetzende und ihr in der Wirkung nahekommende Komposition bilden können. Darauf fußt D. R. P. Nr. 311218, nach welchem Tragant gemischt wird mit Saponin als Schaumbildner, etwas Harz als Schaumverstärker, Wasserglas und Ammoniak als Harzlöser. Letztere lösen auch das Fett des zu reinigenden Gegenstandes. R. E. Lg.

m) **Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate**

Henderson, L. J., W. O. Fenn u. E. J. Cohn, **Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität von Teig.** (Journ. of General Physiol. 1, 387, 1919.)

Bei der Brotbereitung wirken die untersuchten Säuren, Alkalien, Salze (vielleicht mit Ausnahme von $KBrO_3$) hauptsächlich durch ihren Einfluß auf die Viskosität des Teigs. Die Wirkung auf die Aktivität der Hefe ist von geringerer Bedeutung. R. E. Lg.

Henderson, L. J., E. J. Cohn, P. H. Cathcart, J. D. Wachman u. W. O. Penn, **Eine Untersuchung über die Wirkung von Säure und Alkali auf Gluten.** (Journ. of General Physiol. 1, 459, 1919.)

Versuche einer rein chemischen Deutung. Das, was durch den kolloiden und heterogenen Zustand bedingt ist, sei von geringerer Bedeutung. R. E. Lg.

Stich, C., **Schutzkörper für flüssige Arzneizubereitungen mit Bezug auf die sterile Füllung von Ampullen.** (Pharmaz. Ztg. 62, 414, 1917.)

Als eine Gruppe von gewissermaßen hemmenden Katalysatoren, welche die Haltbarkeit dieser Lösungen erhöhen können, führt Stich auch kolloide Substanzen, wie Schleim (Tragant, Gummi, Quittenschleim u. a.) und eiweißartige Stoffe (Albumosen, Asparagin) an. „Diese Gruppe von Körpern soll die bei langer Aufbewahrung erscheinenden Ausscheidungen, die zumeist auf hydrolytischen Spaltungen beruhen, abgesehen von der Wirkung der OH-Ionen des Glases, verhindern.“ Natürlich ist Vorsicht bei der Wahl dieser Stoffe geboten und ihre Reaktionsfähigkeit mit den gelösten Arzneistoffen genau zu prüfen. [Es ist zu bedenken, daß eine durch Schutzkolloide bedingte Verhinderung der Trübung z. B. von oxydiertem Suprarenin nicht dessen toxische Wirkung verhindert. Hier würde also das Ungetrübbleiben zu einem Irrtum Anlaß geben können. Ref.] R. E. Lg.

Walther, R. v., **Herstellung von Streupulvern und Salben erhöhter Benetzungskraft.** (Pharmaz. Ztg. 64, 111, 1919.)

Saponin ist der Seife als Benetzungsmittel weit überlegen. Selbst eine glatte Paraffinfläche wird durch Wasser mit 6 Proz. Saponin noch glatt benetzt. Nach D. R. P. Nr. 283728 wird Saponin den Streupulvern oder Salben als Pulver oder in manchen Fällen als wässrige Lösung in derart geringen Mengen einverleibt, daß eine pharmakologische Wirkung des Saponins ausgeschaltet ist. So kann man das schwer benetzbare Lykopolium durch Zusatz von 0,125 Proz. Saponin zu einem guten Streupuder machen. Bei Zinksalbe ist schon 0,1 Proz. wirksam. R. E. Lg.

Weinwurm, E., **Die Marmeladen-Erzeugung.** (Prometheus 29, 455, 1918.)

Bei zu hohem Rohrzuckerzusatz kann dieser bei längerem Aufbewahren der Marmelade teilweise auskristallisieren. Das dadurch bedingte Griefeligwerden beeinträchtigt die Streichfähigkeit der Marmelade. Zur Verhinderung dieses Kristallinwerdens wird vielfach Kapillärsirup (Stärkezuckersirup) zugesetzt. Auch der Zusatz von pektinstoffreichem Fruchtmarm oder Fruchtsaft wirkt dagegen. R. E. Lg.

n) **Abwässer.**

Jötten, K. W., **Selbstbereitung von einwandfreiem Trinkwasser im Felde.** (Zeitschr. f. Hyg. u. Inf.-Krankh. 81, 208, 1916.)

Man versetzt 1 Liter Wasser mit 0,3 g Osmosil, d. h. einer kolloiden SiO_2 der Elektro-Osmose-Gesellschaft und 0,2 g $Al_2(SO_4)_3$. Nach starkem Umrühren wird nach $1\frac{1}{2}$ Minuten durch ein Molton Tuchfaltenfilter filtriert und 0,05 g des hochwertigen Chlorkalks von Bayer zugesetzt. Nach 2 Minuten Neutralisation des überschüssigen Chlors mit 0,11 g Na_2SO_3 . Als Geschmackskorrigens kommen zum Schluß 0,5 g Zitronensäure und 10 g Zucker hinzu. [Ein etwas unständliches Verfahren!] R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Fats and fatty Degeneration. A physico-chemical study of emulsions and the normal and abnormal distribution of fat in protoplasm. By Martin H. Fischer and Marian O. Hooker. (New York 1917, Triley and Sons.) 150 Seiten mit 65 Figuren.

Ein Buch, an dem Martin H. Fischer einen Hauptanteil hat, ist sicher, nicht nur das Interesse der Mediziner und Biologen sondern besonders auch dasjenige der Kolloidchemiker zu finden. Vielleicht stellt Martin H. Fischer überhaupt in reinsten Form jenen bemerkenswerten Typus eines Forschers dar, der mit vollem Bewußtsein den Mut und nicht zuletzt auch die Fähigkeit aufbringt, zwei Grenzgebiete gleichzeitig zu entwickeln, Kolloidchemie und physikalisch-chemische Biologie. Zum mindesten waren es Grenzgebiete, die Martin H. Fischer und der Berichterstatter vor sich fanden, als sie etwa 1905 zusammen in Kalifornien gleichzeitig ihre kolloidchemischen Pfingsten erlebten, -d. h. erleuchtet wurden von dem Gedanken, daß Kolloidchemie und Biologie verschmolzen eine ganze Welt neuer Erkenntnisse gebären könnte. Wir pflegten damals nicht nur in unvergeßlichen Nächten, sondern etwa auch auf der elektrischen Straßenbahn immer wieder neue biologische und medizinische Anwendungsgebiete der Kolloidchemie zu entdecken. Martin H. Fischer ist der Meinung, daß wir damals vor 15 Jahren recht hatten; der Berichterstatter ebenso.

Wie die Mehrzahl der Schriften von Martin H. Fischer wird auch das vorliegende Buch gekennzeichnet durch die breite experimentelle Grundlage, die zunächst entwickelt wird. Ein Teil dieser Ergebnisse ist den Lesern bekannt aus einigen Abhandlungen, die in der Kolloid-Zeitschrift selbst erschienen sind. Zu diesen Resultaten ist im vorliegenden Buch eine Menge weiteren neuen Materials hinzugekommen. Die phänomenologische Grundlegung der Schlußfolgerungen wird unterstützt durch eine geradezu verschwenderische Fülle von teilweise wundervollen Photographien. Ein schöneres wissenschaftliches „Bilderbuch“ hat der Berichterstatter schon lange nicht gesehen. (Ueberhaupt ist die Ausstattung beidenswert!)

Inhaltlich beziehen sich die Versuche zunächst auf die Faktoren, die für das „Entstehen und Vergehen“ von Emulsionen vom Typus Oel-Wasser verantwortlich zu machen sind. Neben den schon bekannten Faktoren, wie niedrige Grenzflächenspannung, stabilisierende Adsorptionshäutchen, hohe Viskosität usw., wird als besonders wichtiger Stabilitätsfaktor der Hydratationsgrad von Kolloiden hervorgehoben, die dem Dispersionsmittel zugesetzt werden. Bekanntlich häufen sich allmählich Erscheinungen und Beziehungen, die den Schluß nahe legen, daß selbst in relativ verdünnten Lösungen z. B. von Gelatine oder Eiweiß nur ein kleiner Anteil des Dispersionsmittels „frei“ ist, der größere dagegen von der dispersen Phase in Bindung gehalten wird. Eine derartige z. B. noch tropfbar flüssige Lösung eines solvatisierten Kolloids ist nun nach Martin H. Fischer ein ganz besonders geeignetes Dispersionsmittel für Emulsionen. In der Tat wird in vielen Fällen die Stabilität des Systems bestimmt durch den Betrag dieser Hydratation des dem Dispersionsmittel zugefügten Kolloids. Faktoren, welche die Hydratation des „Schutzkolloids“ (dies Wort im allgemeineren Sinne als üblich ge-

braucht) begünstigen und damit den Betrag des freien Wassers vermindern, fördern auch die Stabilität vieler Emulsionen. Ein besonders schönes Beispiel ist die Wirkung des Kaseins auf Oel-Wasser-Emulsionen: Setzt man zum Dispersionsmittel neutrales feingepulvertes Kasein zu, so ergibt sich keine erhebliche Förderung der Emulgierung entsprechend der Tatsache, daß sich Kasein in neutralem Medium nur spurenweise hydratisiert. Setzt man etwas Alkali gleichzeitig hinzu, so ergibt sich eine mächtige Förderung der Emulgierung und eine entsprechende Vermehrung der Stabilität. Nach den bisherigen Anschauungen würde man die oberflächenspannungserniedrigende Wirkung der Seifenbildung hierfür verantwortlich machen. Nun zeigt aber Martin H. Fischer, daß dies zum mindesten nicht der einzige oder ausschlaggebende Faktor sein kann: Auch durch Zusatz von Säure zum Kasein kann die Entstehung und die Stabilität von Oel-Emulsionen gefördert werden. Wohl aber wird bekanntlich Kasein durch verdünnte Säuren hydratisiert und damit entsprechend der Theorie des Verfassers emulgierende Wirkung herbeigeführt. Das Buch enthält eine Fülle ähnlicher überzeugender und eleganter Versuche für die aufgestellte These.

Im Organismus tritt nun Fett fast ausschließlich in Form derartiger, zuweilen sehr konzentrierter Emulsionen auf, in denen fast ohne Ausnahme stark hydratisierte Kolloide wie Eiweiß oder Kollagen gleichzeitig vorhanden sind. Es ergibt sich der Schluß, daß hier erst recht der Hydratationsgrad der begleitenden Kolloide eine besonders wichtige Rolle spielen wird bei allen Wandlungen, welche Lipide im Organismus durchmachen. Überall, beim Transport der Fette im Körper, bei der Exkretion derselben z. B. in Form von Milch, bei der normalen und ganz besonders bei der pathologischen Ablagerung von Fetten im Gewebe ist die gleichzeitige Anwesenheit der hydratisierten Eiweißstoffe von einschneidender Bedeutung für den Verlauf dieser Prozesse. Besonders interessant und wichtig sind z. B. gewisse pathologische Konsequenzen dieser Auffassung. Es ist durch neuere Analysen bekannt geworden, daß es sehr fettreiche Zellen gibt, die z. B. histologisch ihren Fettgehalt keineswegs ohne weiteres erkennen lassen, während dieselben Zellen unter den pathologischen Bedingungen der „fettigen Degeneration“ ihren Lipoid-Inhalt in drastischer Form zeigen. Martin H. Fischer macht darauf aufmerksam, daß für den Unterschied zwischen physiologischen und pathologischen Bedingungen in erster Linie gar nicht der chemische Faktor der höheren Konzentration, sondern vielmehr der physikalisch bzw. der kolloidchemisch verschiedene Zustand der Lipide verantwortlich zu machen ist. Eine physiologisch normale Zelle enthält ihr Fett in hochdisperser und entsprechend reaktionsfähigem Zustande. Unter pathologischen Verhältnissen koaguliert diese Emulsion; es ergibt sich ein grob disperser, reaktions- und funktionsträger Fett niederschlag. Der pathologische Faktor wird dabei in Veränderungen der Gewebe gesucht, welche die normale Hydrationsfähigkeit der Schutzkolloide zerstören bzw. herabsetzen. So wirken z. B. Säuren bekanntlich auf viele Eiweißstoffe quellungsfördernd, auf andere (z. B. Globulin) im Gegenteil hydrationshemmend. Die Kombination beider Säurewirkungen ergibt die sog. „trübe Schwellung“, die nach dem Verfasser eine häufige Vorstufe der „fettigen Degeneration“ ist.

Der Berichterstatter meint, daß die vorstehenden Beispiele zur Genüge zeigen, daß auch dieses Buch

von Martin H. Fischer wiederum eine höchst originale und weitreichende Arbeit ist, von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie die bekannten Untersuchungen über „Oedem“ und „Nephritis“. Der Berichtersteller ist nicht Pathologe und darf sich daher kein maßgebendes Urteil über alle Einzelheiten in dieser Hinsicht erlauben. Es wäre ebenso möglich wie unerheblich, wenn solche Einzelheiten in der Beweisführung des Buches nicht stimmen sollten und in Zukunft durch andere Variablen ersetzt werden müßten. Wohl aber glaubt er über diese Dinge so weit orientiert zu sein, um mit Nachdruck hervorzuheben, daß eine intensive Durchleuchtung der Pathologie von kolloidchemischen Gesichtspunkten ebenso notwendig und unausweichlich ist wie etwa der gleiche Vorgang in der allgemeinen Physiologie, und ebenfalls fühlt er sich völlig sicher in der Auffassung, daß dieser notwendige Fortschritt schon jetzt in glänzender Weise und auf breitester Basis angebahnt und begonnen worden ist, nämlich durch M. H. Fischer. Wo. O.

Laboratory Manual of elementary Colloid Chemistry. By Emil Hatschek. (London 1920, J. und A. Churchill.) 135 Seiten mit 20 Figuren.

Von dem den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ wohlbekannten Verfasser, dessen „Einleitung in die Kolloidchemie“ während des Krieges in dritter Auflage erschienen und durch verschiedene Uebersetzungen zu einer Art Katechismus der Entente-Kolloidchemie geworden ist, erscheint nunmehr auch ein kleines „Laboratoriumsbuch“ für das praktische Arbeiten mit Kolloiden. Das Buch entspricht etwa dem, was wir ein „Kleines Praktikum der Kolloidchemie“ nennen würden. In der Tat bestand in Vorkriegszeiten die Absicht, daß Verfasser und Berichtersteller ein solches Buch gemeinschaftlich schreiben wollten. Wie in anderen Dingen, so hat auch in diesem Punkte der Krieg zu einer gewissen Energievergeudung geführt, indem wenigstens ein Teil der geplanten Arbeit nunmehr doppelt ausgeführt vorliegt. Indessen meint der Berichtersteller, daß gerade in diesem Falle die Sache nicht so schlimm steht. Einmal können nach seiner Meinung zurzeit gar nicht genug Exemplare von kleinen „Prakticis“ der Kolloidchemie gedruckt und verbreitet werden, andererseits ist es nicht nur interessant, sondern von offenbarem Nutzen für den Konsumenten, im vorliegenden Falle für den Studierenden, wenn er gleich von zwei Seiten aus Handreichung zum Eintreten in die experimentelle Kolloidchemie erhält.

Das Buch zeigt die bekannten Vorzüge der Publikationen des Verfassers wie große Sorgfalt in Stil und Auswahl, deutlich gezeichnete und in einem für jetzige deutsche Verhältnisse fast übertriebenen Maßstabe gedruckte Figuren, Klarheit und Genauigkeit der Angaben. Der Verfasser beschränkt sehr weise die Zahl der gegebenen Versuche etwa auf 2—3 Dutzend. Dafür werden aber die meisten mit großer Ausführlichkeit abgehandelt, und ebenso ausführlich ist ein großes Einleitungskapitel, in dem allgemeine Fingerzeige über das Arbeiten mit Kolloiden gegeben werden.

Wie in anderen Fällen, so gibt es offenkundig auch im vorliegenden Falle verschiedene Lösungen desselben Problems; in Einzelheiten, Umfang, Anordnung usw. kann man verschiedene Ideale von einem einführenden „Praktikum“ haben. Der Berichtersteller hebt hervor, daß ihm das vorliegende Buch als eine sehr gute Lösung der Aufgabe erscheint, Anfänger

mit der experimentellen Handhabung kolloider Systeme bekannt zu machen. Wo. O.

Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie und anderer Zellstoff verarbeitender Industrien. Von C. G. Schwalbe und R. Sieber. (Berlin 1919, Verlag von Julius Springer.) 252 Seiten.

Ein außergewöhnlich gutes Handbuch für die Papierindustrie. Es ist sehr viel von Untersuchungsmethoden die Rede, welche mit der Kolloidchemie in Beziehung stehen. Zum großen Teil sind dieselben von den Verfassern selbst ausgearbeitet. Erwähnt seien: Erkennung und Bestimmung des Quellgrades der Zellstoffe. Hierzu kann z. B. die Adsorption von alkalischer Kupferlösung dienen. Diese steigt mit dem Quellgrad. — Die Untersuchung der Emulsion des Harzleims, des Tierleims, Kaseins und der verschiedenen Ersatzmittel. Bei den Füllstoffen spielt die Bestimmung des Dispersitätsgrades eine große Rolle. R. E. Lg.

Notizen.

Mr. Howard E. Wurlitzer in Cincinnati hat ungebeten dem Herausgeber für wissenschaftliche Zwecke, im besonderen für die Förderung der Kolloidchemie Mk. 5000 zur Verfügung gestellt. Den eigentlichen Dank für eine solche Tat findet der Spender bekanntlich in dem Bewußtsein, hiermit Geld in höhere Werte umsetzen zu können. Für die nicht minder reale Freude, der Transformator für eine solche Umwandlung sein zu dürfen, möchte der Herausgeber Herrn Wurlitzer auch hier danken, besonders darum, weil der Herausgeber das Geld im Interesse der „Kolloid-Zeitschrift“ und der „Kolloidchemischen Beihefte“ verwenden will.

Die „British Cotton Industry Research Association“ in Manchester schreibt die Stellung eines „Vorstandes der Kolloid- und Physik-Abteilung“ aus, für welche ein „Minimum-Gehalt“ von jährlich 1000 Pfund vorgesehen ist. Das sind auch bei dem jetzigen „guten“ Stand unserer Valuta mehr als Mk. 150000 im Jahre.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

Wo. Ostwald und P. Wolski: Beitrag zur Kolloidchemie des Gipses, I.

G. Weissenberger: Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Kolloide.

E. Abderhalden und A. Fodor: Studien über die Adsorption von Aminosäuren usw.

A. Fodor: Studien über den Kolloidzustand der Proteine des Hefeauszugs, I.

H. Wolff: Die Polymerisation der Oele.

H. Lüers: Der zeitliche Verlauf des Kongorubin-Farbenumschlages unter dem Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden.

— Die Goldprobe im Liquor cerebrospinalis.

J. Reitstötter: Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen.

J. Voigt: Zur Frage der Protoplasma-Aktivierung.

P. Walden: Der Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze.

F. Rettig: Elektrische Leitfähigkeit von Gelatinegemischen usw.

L. Reiner: Zur Theorie des Gerbungsvorganges verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd.

A. Steigmann: Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfat mit Hydrosulfid bei Thiosulfatüberschuß (I. Teil).

B. Kolloidchemische Beihefte:

H. Pohle: Beiträge zur Kenntnis der synthetischen Kautschuke.

A. Haller und A. Novack: Versuch einer Theorie der Baumwollfärbungen, I.

J. Spek: Der Einfluß der Salze auf die Plasmakolloide.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie
(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 40.—

Studien über die Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle. Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und gelöstem Zustand, I.

Von Emil Abderhalden und A. Fodor.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Halle a. S.) (Eingeg. am 8. April 1920.)

1. Unsere Kenntnisse über das Wesen der Adsorption sind gegenwärtig im Anfangszustande. Noch sind die begrifflichen Beziehungen zwischen Adsorption und anderen Erscheinungen keineswegs enträtselt, ja selbst die Einreihung in eine bestimmte Klasse von Phänomenen, wie physikalische oder chemische, stößt auf große Schwierigkeiten. Ueberblicken wir die experimentellen Forschungen über die Adsorptionserscheinungen, indem wir jene Arbeiten aus der Fülle herausuchen, die sich mit reversiblen Adsorptionsvorgängen aus Lösungen durch feste Stoffe, bzw. Adsorptionsgleichgewichten beschäftigt haben, so stoßen wir auf die grundlegenden Arbeiten einer Reihe von Forschern¹⁾. Sie beweisen die

¹⁾ Wilh. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.), 2, 3, 217. Kroecker, Diss. (Berlin 1892). F. W. Küyter, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 445 (1894). C. G. Schmidt, ebenda 74, 689 (1910); 77, 641 (1911). H. Freundlich, ebenda 57, 375 (1907); 61, 249 (1907). Zahlreiche Arbeiten von W. Biltz usw. Doch hat schon van Bemmelen (Die Adsorption, herausgegeben von Wo. Ostwald, Dresden und Leipzig 1906) vom Exponentialgesetz gewußt. — Die erwähnten grundlegenden Arbeiten befaßten sich zumeist mit grobdispersen Adsorbentien, sowie Suspensionsen. Das Verhalten der Emulsoide (speziell der Proteine) studierten vornehmlich W. M. Bayliss, Koll.-Zeitschr. 3, 224 (1908); Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. 120, 19 (1907); Koll.-Zeitschr. 2, 108, 138 (1907); Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 3, 2 (1908). Anwendungen der Adsorptionsisotherme auf biologische Reaktionen stammen von Wo. Ostwald (loc. cit.); O. Gros (Biochem. Zeitschr. 29, 350, 1910); Krönig u. Paul (Zeitschr. f. Hygiene 25, 1, 1897). Siehe ferner Wo. Ostwald u. Dernoscheck, Koll.-Zeitschr. 6, 297 (1910).

Giltigkeit des Exponentialgesetzes, der sog. Adsorptionsisotherme, bei einer großen Reihe von Stoffen als Adsorbentien und bei zahlreichen gelösten Adsorbentien in einem recht weiten Konzentrationsintervall.

Ferner schuf H. Freundlich, ausgehend von den elektrokinetischen Befunden zahlreicher Autoren²⁾, den Begriff des Adsorptionspotentials, welcher sich für die Erklärung vieler Adsorptionserscheinungen bei Elektrolyten als sehr fruchtbar erwies, insbesondere aber für die Frage der Beständigkeit und Wandelbarkeit der Solssysteme von größter Bedeutung ist. Ueber die große Verwertbarkeit dieser Vorstellung auch auf biologischem Gebiete wird in der folgenden Abhandlung noch weiter gesprochen.

Die strenge Zweiteilung: Adsorption zufolge elektrischer Kräfte und jene der Nichtelektrolyte ist von H. Lachs und L. Michaelis³⁾ auf-

²⁾ J. Perrin, Journ. de Chim. phys. 2, 601 (1904); Whitney u. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904); Burton, Phil. Mag. [6] 12, 472 (1906).

³⁾ H. Lachs u. L. Michaelis, Koll.-Zeitschr. 9, 275 (1911). Den Einfluß der elektrischen Ladung der am Adsorptionsvorgang beteiligten Stoffe stellten vorher mehrere Autoren fest (K. Landsteiner, Bayliss, L. Michaelis, Freundlich u. Losev u. a.). — Wo. Ostwald (Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 423) verdanken wir den ersten Hinweis auf den Umstand, daß man die elektrische Adsorption nicht auf alle Adsorptionen von Kolloiden ausdehnen könne, daß ferner die Adsorbierbarkeit molekular-disperser Phasen weitgehend unabhängig von ihrer elektrochemischen Natur ist. Wir können diese Auf-

gestellt worden. Sie fanden nämlich, daß in einer gemeinsamen Lösung beider Gattungen eine gegenseitige Beeinflussung der Adsorption ausbleibt, während sich zwei Stoffe der einen Gattung in gemeinsamer Lösung beeinflussen, indem sie sich von der adsorbierenden Oberfläche gegenseitig teilweise verdrängen. Diese Angaben sind auf Grund einer neueren Versuchsanordnung von P. Rona und L. Michaelis⁴⁾ zurückgenommen worden, insbesondere auch jene, die als Postulat die unabhängige Adsorption der beiden Ionen eines Salzes durch Kohle ergaben. In einer noch jüngeren Arbeit⁵⁾ versuchen die Autoren eine rein energetische Veranschaulichung der Elektrolytadsorption durch Kohle.

2. Ob und wie weit energetische Vorstellungen für das Adsorptionsproblem heute Fortschritte sichern, soll dahingestellt bleiben. Wir ziehen es hier vor, Begriffe aus dem Vorstellungsbereich der Dispersionslehre zu entnehmen, in der Ueberzeugung, daß gerade die durch sie gewährleistete große Anschaulichkeit den Weg zur Aufklärung ebnen kann. Es soll uns der Zustand der jeweils in Rede stehenden Materie als Wegweiser dienen, welcher sich vornehmlich durch folgende Punkte der Dispersionslehre wird definieren lassen:

a) Die physikalische und chemische Reaktionsfähigkeit der Materie ist eine Funktion des Verteilungsgrades. Dieser Satz findet seine Begründung in der modernen Kolloidchemie und ihren zahlreichen beweisenden Einzeltatsachen⁶⁾.

b) Die primäre Reaktionsfähigkeit äußert sich zunächst stets gegenüber dem Medium, in welchem die Dispersion erfolgt. Darunter wird die Solvation bzw. in wässrigen Medien die Hydratation verstanden. Das Maß der Lyophilie (Hydrophilie) wirkt also bestimmend auf die sekundäre Reaktionsfähigkeit. Mit anderen Worten, es wird die allgemeine Reaktionsfähig-

fassung bestätigen, wenn wir an das Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide bei ihrer Adsorption aus sauren und alkalischen Lösungen durch Tierkohle denken (siehe oben).

⁴⁾ P. Rona u. L. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* 94, 242 (1919).

⁵⁾ P. Rona u. L. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* 97, 85 (1919).

⁶⁾ Es ist allgemein bekannt, daß man die klare Einsicht in diese Fragen erst durch die große Förderung der Dispersionslehre, insbesondere durch Wo. Ostwald (*Grundriß der Kolloidchemie* (Dresden und Leipzig 1909, 1911), ferner durch P. P. v. Weimarn (*Die Lehre von den Zuständen der Materie*, ebenda 1914) gewinnen konnte.

keit gelöster (bzw. dispergierter) Stoffe von ihrem Solvationsgrad wesentlich beeinflusst.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, ferner unter Berücksichtigung der hochbedeutsamen Befunde⁶⁾, wonach die chemische Reaktionsfähigkeit eine Funktion der Korngröße dispergierter Moleküle ist, ließ sich für die Adsorptionsverbindungen der Schluß⁷⁾ herleiten, daß sie Affinitätskräften zuzuschreiben sind, die mit abnehmender Korngröße entbunden werden⁸⁾. Ihr Begriff hat somit ausschließliche Bedeutung in jenen Intervallen der Dispersitätsgrade, in welchen Reaktionsfähigkeit überhaupt noch Funktion der Teilchengröße ist. Erreicht letztere molekulare Dimensionen (10^{-8} cm), so wird man offenbar bloß von reinen chemischen Valenzen und Affinitäten reden, es sei denn, daß sich die Werner'sche Theorie der Nebenvalenzen mit der Theorie der Adsorptionsaffinitäten eines Tages in Einklang bringen läßt.

In diesem Sinne fassen wir die Adsorptionsverbindungen auf, und es ergibt sich daraus, daß dabei der Begriff der Oberflächenwirkung unbedingt aufrecht erhalten wird. Teilchen von einer Dimension, die über den molekularen steht, können ausschließlich kraft einer solchen unmittelbar reagieren. Nur bei maximaler Dispersion hört eine Oberflächenwirkung auf, indem hier der Begriff einer Oberfläche insofern sinnlos ist, als eben alles in Oberfläche aufgeht. Wir hätten somit anzunehmen, daß von einer Oberfläche physikalische als auch chemische Wirkungen ausgehen können, eine Annahme, die durchaus nichts Auffallendes in sich birgt (Wo. Ostwald).

Haben wir einmal das Wesen der chemischen Adsorptionsaffinität völlig erfaßt, so werden sich die von L. Michaelis und P. Rona⁹⁾ aufgestellten Begriffe der Aequivalent-Austauschadsorption usw., denen wohl eine beschreibende, keineswegs aber den Kernpunkt des Adsorptionsproblems treffende Bedeutung zugesprochen werden kann, verstehen lassen. Es ist ja gewiß, daß die chemischen Wechselbeziehungen zwischen Teilchen und Umgebung den gleichen Mannigfaltigkeiten unterworfen sind, wie die in homogenen Systemen. Verdrängungen, Austausch, Hydrolysen werden den Gang und die Gleichgewichtslagen der chemischen Adsorp-

⁷⁾ P. P. von Weimarn, loc. cit.

⁸⁾ A. Fodor, in *Eichwald-Fodor, Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie* (Berlin 1919).

⁹⁾ L. Michaelis u. P. Rona, *Biochem. Zeitschr.* 97, 76 (1919).

tionsvorgänge wesentlich beeinflussen. Man denke nur an folgenden Fall aus der gewöhnlichen Chemie: es werde 1 Mol einer schwachen Base, wie Eisenhydroxyd, einmal mit 1 Mol Essigsäure, sodann mit ebensoviel Chlorwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht. Wenn man nun die in beiden Fällen eingetretenen Gleichgewichte feststellt, indem man die gebundenen und freien (hydrolytisch abgespaltenen) Anteile der Säuren ermittelt, so wird man keine Äquivalenz in der Bindung feststellen können, da das Maß der Hydrolyse in beiden Fällen verschieden ist. Erst durch Zurückdrängung der Hydrolyse ließe sich eine äquivalente Bindung nachweisen.

3. Die Adsorption aus einer Lösung (wir wollen hier nur wässrige Lösungen berücksichtigen) ist kein einseitiger Vorgang, indem die adsorbierende Oberfläche aus der Lösung, wie aus einem Reservoir, so viel Stoff aufnimmt, als zu ihrer Sättigung hinreicht. Diese Auffassung wäre verfehlt, denn der gelöste Stoff ist an das Wasser als Lösungsmittel durch Kräfte festgebunden, die der Oberflächenwirkung die Wage halten. Hydratationskräfte einerseits und Adsorptionsaffinitäten andererseits, beide als Varianten chemischer Wirkungen gedacht, bestimmen das Adsorptionsgleichgewicht. Betrachten wir die Dinge von dieser Seite, so werden „Adsorptionsverdrängung“ und „Adsorptionsbegünstigung“ eines Stoffes durch einen zweiten, mitgelösten, bloß sprachlich unterschiedliche Erscheinungen. Denn Verdrängung ist dann Streit um die Oberfläche, Begünstigung aber Streit um die Beteiligung am Wasser. Im ersten Falle Verdrängung von der Kohle in das Wasser, im zweiten dagegen Verdrängung aus dem Wasser in die Kohle. Es folgen unten Versuche, die eine solche Vorstellung ermöglichen.

Diese Kehrseite des Adsorptionsproblems fand sehr wenig Berücksichtigung, und die Versuche wurden nicht dementsprechend angestellt. Man arbeitet durchwegs mit erheblich verdünnten wässrigen Lösungen, denen eine stark konzentrierte Tierkohlenoberfläche gegenübersteht. Letztere ist in ihrer Aufnahmefähigkeit stark gehemmt, weil ihr Wirkungsgrad keineswegs proportional der besetzten Oberfläche, sondern rascher abnimmt, und so gelangt man bei der Ermittlung des Adsorptionsgleichgewichtes zum Exponentialgesetz, das durch die Adsorptionsisotherme zum Ausdruck gelangt. Erst wenn man auch für die Kohle die gleichen Bedingungen wählt, die für die wässrige Lösung Geltung haben, wenn man also sozusagen eine „verdünnte

Lösung in Kohle“ herstellt, werden die Verhältnisse so vereinfacht, daß man ein ihnen zugrunde liegendes Naturgesetz wirklich erkennen kann.

Mit anderen Worten, es ist eine bedeutende Erhöhung der Kohlemenge unbedingt erforderlich. Wie wir bei der Adsorption des Traubenzuckers durch Kohle feststellen konnten¹⁰⁾, muß der Ueberschuß an letzterer so groß sein, daß ihre weitere Vermehrung keinen Einfluß auf die absolut adsorbierte Menge ausübt. Allgemein ausgedrückt: es muß so viel überflüssige Oberfläche vorhanden sein, daß ein weiterer Zuwachs nicht mehr empfunden wird. In diesen Intervallen des Verhältnisses zwischen gelöstem Adsorbendum und Kohlemenge tritt sodann der Verteilungssatz zutage: die Konzentrationen der nichtadsorbierten und die der adsorbierten Mengen stehen miteinander in linearem Verhältnis, indem $x/(a-x) = k$, wo x die verschwundene Konzentration, a die Anfangskonzentration bedeuten. Die folgende Tabelle I beleuchtet diesen Sachverhalt beim l-Leucin bzw. Glycyl-l-leucin¹¹⁾.

Tabelle I.
l-Leucin.

Konzentration in Proz. (a) g	Adsorbierte Menge in Proz. (x)	(a - x)	Adsorbierte Menge in Proz. von d. ursprünglichen Menge $\frac{100x}{a} = \text{konst.}$
1,850	0,598	1,252	32,5
0,925	0,401	0,524	43,5
0,696	0,356	0,340	51,2
0,463	0,237	0,226	51,3
0,2786	0,141	0,136	51,0
0,221	0,107	0,113	49,0

Glycyl-l-leucin.

1,91	0,744	1,166	39
1,0	0,488	0,511	49
0,955	0,496	0,459	52
0,477	0,286	0,191	59,5
0,400	0,235	0,165	58,5
0,318	0,198	0,120	61,5

Die letzte Kolumne der Tabelle I zeigt, daß $\frac{100x}{a}$ bei genügend niederen Konzentrationen konstant wird. Diese Konstanz kann nur auf-

¹⁰⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Fermentforschung 2, 159 (1919).

¹¹⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Fermentforschung 2, 82 (1919).

treten, wenn $\frac{x}{(a-x)} = \text{konstant}$ ist. Mit steigenden a -Werten weicht die lineare Beziehung einer parabelförmigen Kurve und innerhalb beschränkter a -Intervalle wird die Adsorptionsisotherme hervortreten¹²⁾. Der Uebergang ist stetig.

4. Wenn man aber unter den beschriebenen „rationellen“ Vorbedingungen das Vorwalten einfacher Gesetze vorfindet, so wird man auch nach Beziehungen suchen, um die „Adsorptionsaffinitäten“ zu enthüllen. Auch da haben uns die Aminosäuren und Polypeptidkörper gute Dienste geleistet. Zwei verschiedene α -Aminokarbonsäureverbindungen werden aus äquivalenten Lösungen nicht etwa gleich stark adsorbiert. Von einer stöchiometrisch proportionierten Adsorption kann nicht die Rede sein, da die einzelnen Stoffe ihre eigenen Adsorptionskoeffizienten haben, wenn wir alle physikalischen und chemischen Faktoren, die bei der Adsorption bestimmend auf das Gleichgewicht einwirken, in einem „Koeffizienten“ zusammengefaßt denken. Lassen wir aber in Gemischen bei in bezug auf die einzelnen beteiligten Stoffe gleich bleibenden Konzentrationen adsorbieren, so finden wir zwar eine Verschiebung in der Adsorption der einzelnen Bestandteile gegenüber dem Fall, in welchem sie allein in Lösung sind, allein die Aequivalenz verändert sich nicht. Die chemische Aequivalenz, die wir durch Addition der adsorbierten Anteile in Einzellösungen erhalten, ist der Aequivalenz der aus dem Gemisch adsorbierten Menge gleich (mit Ausnahme der Versuche, die unter Beteiligung von Glykokoll gemacht sind, welches allein nicht adsorbiert wird). Man ersieht diese Verhältnisse aus der Zusammenstellung in Tabelle II¹³⁾. Der bequemste Ausdruck für die Aequivalenz sind die ccm-Zahlen, welche dem formoltitrierten Aminostickstoff entsprechen und die man in der Tabelle II jeweils in der ersten Kolumne einer Hauptrubrik wiederfindet. Mit Ausnahme von Nr. 3 und 4, die Glykokollversuche sind, stimmen die gefundenen Zahlen mit den durch Addition gewonnenen berechneten recht gut überein.

Fassen wir die in den vorhergehenden Erörterungen dargelegten Ergebnisse zusammen, so dürfen wir zwei Behauptungen aufstellen:

¹²⁾ Weitere Beispiele siehe E. Abderhalden u. A. Fodor, *Fermentforschung* 2, 151 (1919).

¹³⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, *Fermentforschung* 2, 86 (1919). Die Berechnungen siehe *Fermentforschung* 2, 97 (1919).

a) Die Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und zahlreichen anderen Substanzen (siehe Fußnote 12) durch Kohle folgt unter entsprechend gewählten Vorbedingungen dem Massenwirkungsgesetz (dem Verteilungsgesetz).

b) Die Adsorption durch Kohle ist chemischen Kräften zuzuschreiben, denn ohne Annahme von diesen ließen sich die Befunde bei Gemischen nicht deuten¹⁴⁾.

5. Die Adsorptionsbeeinflussung durch Zusätze besteht entweder in der Verdrängung der adsorbierten Substanz von der aktiven Oberfläche durch den zugesetzten Stoff, oder in der Begünstigung der Adsorption durch letzteren. In diesem Falle wird in Gegenwart des Zusatzes mehr adsorbiert als in seiner Abwesenheit unter sonst gleichen Bedingungen. Nach der oben auseinandergesetzten Auffassung wäre diese Begünstigung eine Verdrängung des betreffenden Stoffes aus dem Wasser durch den Zusatzstoff.

Die gegenseitige Verdrängbarkeit der Stoffe von der Oberfläche ist leicht verständlich: zwei Adsorbentien beteiligen sich gemeinsam an einer gegebenen Oberfläche, so wie sich etwa zwei Basen an einer Säure beteiligen. Hier entscheiden die Affinitätskonstanten über die beiderseitigen Quoten, dort wiederum die „Adsorptionskoeffizienten“, wobei gewisse Gesetzmäßigkeiten chemischer Natur mitbestimmend sind. Es wird also in Gemeinschaft von beiden Bestandteilen der Lösung weniger adsorbiert, als aus ihren gleichkonzentrierten Einzellösungen (bei gleicher Menge Adsorbens). So werden auch Aminosäuren usw. durch fremde, nicht α -aminokarbonsäureartige Substanzen (Kohlhydrate usw.) partiell verdrängt und wirken auch auf diese verdrängend¹⁵⁾. Da wir nunmehr eine chemische Bindung zwischen Kohle und Adsorbendum annehmen dürfen, so besteht die Verdrängung tatsächlich in einer chemischen Verdrängung.

Auch die Adsorptionsbegünstigung dürfte uns nach dem Gesagten unschwer zu begreifen sein. Jede Erschwerung der Hydratisierbarkeit wird eine Verdrängung des betreffenden Stoffes zur Kohle nach sich ziehen. Hier stoßen wir zum ersten Male auf den Ein-

¹⁴⁾ Das Eingangsdatum der Mitteilung der *Fermentforschung*, die diese Sätze zum Gegenstand hat (2, 74 [1919]), ist der 15. September 1917.

¹⁵⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, *Fermentforschung* 2, 165, 211 (1919).

Tabelle II.

Nr.	Zusammensetzung der zur Adsorption durch Kohle gelangenden Lösung (1 g Tierkohle pro 10 ccm Lösung)	10 ccm verbrauchen vor der Adsorption				10 ccm verbrauchen nach der Adsorption			
		1/6 n NaOH nach Sörensens Formel titration		1/100 H ₂ SO ₄ nach Kjeldahls Methode (ber.)		1/6 n NaOH (Sörensens)		berechnet	
		ccm	ccm	ccm	NH ₂ -N Gesamt-N	ccm	ccm	1/100 n H ₂ SO ₄ (Kjeldahl)	NH ₂ -N Gesamt-N
1	1-Leucin 0,696 Proz. . . . Glycyl-l-leucin 1 Proz. . . Vereinigt in gleich bleibenden Kon- zentrationen	2,66 2,66 5,32	53,20 106,40 159,60	1 0,50 0,66	1 0,50 0,66	1,36 1,36 2,78	(1,36+1,36=) 2,72	26,00 54,40 72,80	1 0,50 0,70
2	1-Leucin 0,278 Proz. . . . Glycyl-l-leucin 0,4 Proz. . . Vereinigt	1,06 1,06 2,12	21,20 42,40 63,60	1 0,50 0,66	1 0,50 0,66	0,52 0,44 0,92	(0,52+0,44=) 0,96	10,40 17,60 19,98	1 0,50 0,93
3	Glykokoll 0,399 Proz. . . . Glycyl-l-leucin 1 Proz. . . Vereinigt	2,66 2,66 5,32	53,20 106,40 159,60	1 0,50 0,66	1 0,50 0,66	2,55 1,36 3,55		51,00 54,40 83,28	1 0,50 0,85
4	Glykokoll 0,159 Proz. . . . Glycyl-l-leucin 0,4 Proz. . . Vereinigt	1,06 1,06 2,12	21,20 42,40 63,60	1 0,50 0,66	1 0,50 0,66	1,07 0,45 1,23		21,40 17,60 28,00	1 0,50 0,88
5	1-Leucin 0,221 Proz. . . . l-Leucyl-pentaglycyl-glycin 0,8 Proz. Vereinigt	0,84 0,84 1,68	16,80 117,60 134,40	1 0,14 0,25	1 0,14 0,25	0,43 0,19 0,56	(0,43+0,19=) 0,62	8,60 26,60 11,28	1 0,14 ca. 1
6	Glycyl-l-leucin 0,318 Proz. . l-Leucyl-pentaglycyl-glycin 0,8 Proz. Vereinigt	0,84 0,84 1,68	16,80 117,60 134,40	0,50 0,14 0,25	0,50 0,14 0,25	0,32 0,19 0,47	(0,32+0,19=) 0,51	10,00 26,60 18,56	0,50 0,14 0,506

Die nicht fettgedruckten Gesamtstickstoff - ccm - Werte sind rechnerisch ermittelt

fluß des gelösten Zustandes bei der Adsorption.

Im Allgemeinen wird sowohl der Zustand des Adsorbens, als auch des gelösten Stoffes von ausschlaggebender Bedeutung für das Adsorptionsgleichgewicht sein. Bei Versuchen mit Tierkohle ist das System insofern vereinfacht, als der Zustand der letzteren gegeben ist und bloß durch die Adsorption selbst eine Aenderung erfährt. Veränderlich wird somit nur der Hydratisierungszustand des gelösten Stoffes durch Zusätze sein. Die Wirkung des Zusatzes hängt von seiner Konzentration ab und er wird bei geringen Konzentrationen noch keinesfalls dehydratisierend wirken müssen, nur bei Ueberschreitung einer bestimmten Konzentrationsgrenze.

Betrachten wir die Tabelle II, so finden wir, daß die höheren Polypeptidketten von den Aminosäuren bzw. niedrigeren Ketten zur Kohle gedrängt werden und daß die letzteren in Gesellschaft der höheren Derivate in viel geringerem Maße zur Adsorption gelangen, ja sogar gänzlich verdrängt werden können¹⁶⁾. Das Verhältnis $\frac{\text{Amino-N}}{\text{Gesamt-N}}$ verschiebt sich stets zugunsten einer

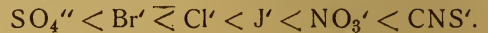
Adsorption der höheren Kette. Hier also ist die Verdrängbarkeit keine gegenseitige, sondern es wird stets in einer Richtung verdrängt.

Tabelle IIIa zeigt sodann die Wirkung von Neutralsalzzusätzen auf die Adsorption der Aminosäure Leucin und des Glycyl-leucins. Serien 1 und 2 enthalten die Versuche mit Kaliumchlorid. Wir bemerken hier zunächst einen Abfall der adsorbierten Mengen, der sich sodann mit steigender Neutralsalzmenge zum Aufstieg wendet, der beim Leucinversuch sogar bis zu einer Adsorptionsbegünstigung führt.

Diese Wendung läßt sich nach unserer Auffassung nur unter Annahme einer Aenderung im gelösten Zustande der betreffenden Adsorbentien erklären. Es liegt hier offenbar eine Parallelität zu allen jenen bekannten Fällen vor, in denen Salze in niederen Konzentrationen gegenüber höheren entgegengesetzt wirken. So wies schon W. B. Hardy¹⁷⁾ in seinen Untersuchungen über Globuline auf die Erscheinung hin, daß geringe Salzmengen auf Proteine lösend, größere hingegen aussalzend wirken. Wir können uns recht gut denken, daß Salze in geringer, z. B. KCl $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{2}$ -normaler Konzentration, die

Hydratisierung des Leucins bzw. des Glycyl-leucins fördern, indes bei höheren Konzentrationen Dehydratisierung eintritt. Eine entsprechende Verminderung bzw. Erhöhung der Adsorption wäre die Aeußerung der erhöhten bzw. herabgesetzten Hydratisierung.

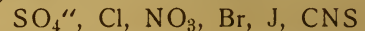
Es ist zu erwarten, daß die dehydratisierende Wirkung eines Salzes bei hinreichender Konzentration auf die Aminosäure usw. um so größer sein wird, je größer seine eigene Hydratisierbarkeit ist. Salze mit starkem Hydratationsgrad dürften somit weniger adsorptionsverdrängend bzw. stärker adsorptionsfördernd wirksam sein, auch werden sie selbst weniger adsorbiert. Die Reihen 3 und 4 der Tabelle IIIa sagen hierüber Näheres aus. Reihe 3 enthält Versuche bei Normalität der Salze, Reihe 4 solche bei Halbnormalität. Die Reihenfolge der Anionen ist in der ersten Serie nach steigender Verdrängungswirkung geordnet wie folgt:



In der zweiten:



Diese Anionenreihe stimmt mit den früher gefundenen Anionenreihen insofern überein, als die Endglieder hier wie dort von Sulfationen und Rhodanationen dargestellt werden, wogegen die Eingliederung des Nitrations abweicht. Es ist aus Hofmeisters Forschungen genügend bekannt, daß die Anionenreihe



in dieser Anordnung einer zunehmenden Löslichkeitswirkung der Salze auf Eiweiß entspricht, bzw. einer abnehmenden Aussalzungsfähigkeit. Das Sulfation besitzt die größte fällende, das Rhodanion die geringste fällende Wirkung. In unserem Falle entspricht dem Sulfation die größte aus dem Wasser verdrängende und dem Rhodanation die geringste aus dem Wasser verdrängende Fähigkeit. Offenbar liegen hier analoge Erscheinungen vor, denn in beiden Fällen muß eine Verminderung der Hydratisierbarkeit der betreffenden aussalzbaren bzw. zur Kohle verdrängbaren Stoffe das Grundphänomen sein¹⁸⁾.

Selbst die Chlorwasserstoffsäure erfährt, mit hinreichend starken Kaliumchloridlösungen ver-

¹⁶⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Fermentforschung 2, 97 ff. (1919), daselbst Berechnungen.

¹⁷⁾ W. B. Hardy, Journ. of Phys. 33, 255 (1905).

¹⁸⁾ Ähnliche extreme Stellungen nehmen Sulfationen und Rhodanationen bei ihrer Beeinflussung der Spaltung von Dipeptid Glycyl-1-leucin durch Hefesaft ein, worüber demnächst an anderer Stelle berichtet wird. Ferner finden Rona und Michaelis (loc. cit. 4), daß von obigen Ionen das Sulfation am wenigsten, das Rhodanation dagegen am stärksten von Kohle adsorbiert wird, welche Befunde mit unserer Auffassung im Einklange stehen.

Tabelle IIIa.

Versuchsnummer	Menge und Konzentration der Aminosäure bzw. des Dipeptids	Zusätze	Endvolumen ccm	Gewicht d. zugesetz- ten Tierkohle *)	10 ccm Filtrat verbrauchen nach d. Formoltitration von Sörensen an $\frac{1}{10}$ n NaOH ccm	Für 10 ccm berechnete Zahl an $\frac{1}{10}$ n NaOH ccm	Der adsorbierten Menge entsprechen an ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH ccm
1	10 ccm l-Leucinlösung 2,030 proz.	10 ccm H ₂ O	20	2 g	2,96	7,74	4,78
10	" " 2,030 "	10 " $\frac{1}{10}$ n KCl	20		3,15		4,59
10	" " 2,030 "	10 " $\frac{1}{1}$ " "	20		3,15		4,59
10	" " 2,030 "	10 " 2 " "	20		3,03		4,71
10	" " 2,030 "	10 " gesättigt KCl	20		2,75		4,99
2	10 ccm Glycyl-l-leucinlösung	10 ccm H ₂ O	20	2 g	2,08	7,82	5,74
10	" " (ca. 2,92 proz.)	10 " $\frac{1}{10}$ n KCl	20		2,24		5,58
10	" " "	10 " $\frac{1}{1}$ " "	20		2,34		5,48
10	" " "	10 " 2 " "	20		2,20		5,62
10	" " "	10 " gesättigt KCl	20		2,22		5,60
3	10 ccm l-Leucinlösung . . .	10 ccm H ₂ O	20	2 g	2,99	7,74	4,75
10	" " " . . .	10 " KCl 2 n	20		3,16		4,58
10	" " " . . .	10 " KNO ₃ n	20		3,73		4,01
10	" " " . . .	10 " KCNS "	20		4,94		2,80
10	" " " . . .	10 " KJ "	20		3,28		4,46
10	" " " . . .	10 " KBr "	20		3,05		4,69
10	" " " . . .	20 " Endvolumen an K ₂ SO ₄ n	20		2,56		5,18
4	10 ccm l-Leucinlösung . . .	10 ccm H ₂ O	20	2 g	2,69	7,74	5,05
10	" " " . . .	5 " H ₂ O + 5 ccm KCl 2 n	20		2,89		4,85
10	" " " . . .	10 " KBr $\frac{1}{1}$ n	20		2,83		4,91
10	" " " . . .	5 " H ₂ O + 5 ccm KJ 2 n	20		2,73		5,01
10	" " " . . .	10 " K ₂ SO ₄ $\frac{1}{1}$ n	20		2,61		5,07
10	" " " . . .	5 " H ₂ O + 5 ccm KNO ₃ 2 n	20		3,09		4,65
10	" " " . . .	5 " H ₂ O + 5 " KCNS 2 n	20		3,79		3,95

*) Carb. Medicin. Merck. Diese Tierkohle gelangte in sämtlichen Versuchen zur Verwendung.

Zusammensetzung der Mischung	5 ccm Filtrat verbrauchen an $\frac{1}{10}$ n NaOH ccm	Berechnet ccm	Der Adsorption entsprechen ccm
10 ccm HCl $\frac{1}{10}$ n + 5 ccm KCl $\frac{1}{10}$ n + 5 ccm H ₂ O + 2 g Kohle	0,60	2,50	1,90
10 " " " + 10 " " " — + 2 " "	0,60	2,50	1,90
10 " " " + 5 " " $\frac{1}{1}$ n + 5 " " + 2 " "	0,52	2,50	2,02
10 " " " + 10 " " " — + 2 " "	0,51	2,50	2,01
10 " " " + 10 " gesättigt — + 2 " "	0,37	2,50	2,13
10 " " " — + 10 " " + 2 " "	0,62	2,50	1,88

Eine Wendung der Adsorptionszahlen ist hier nicht bemerkbar, und der Gang ist in einem Sinne gerichtet.

menzt, einen Adsorptionsanstieg an Kohle. Die kleine Tabelle oben gibt darüber Aufklärung.

Das Phänomen der Adsorption gibt uns ein Mittel in die Hand, den gelösten Zustand der Stoffe zu analysieren. Auf dieser Grundlage wollen wir in Zukunft ein größeres Material zum Gegenstande weiterer Untersuchungen machen. — So viel dürfen wir bereits jetzt mit Sicher-

heit aussagen: Hydratisierung und Dehydratisierung beeinflussen die Adsorbendien, bzw. ihre Adsorptionsfähigkeit. Das soeben mitgeteilte bezog sich vornehmlich auf die Dehydratisierung, indes unten gezeigt wird, daß die Hydratisierung der Adsorbendien ihr Adsorptionsvermögen durch Kohle sehr stark herabsetzt.

Tabelle IIIb.

Versuchsnummer	Menge und Bezeichnung der Proteinlösung	Zusätze	[H] ¹⁾	Endvolumen cm	Gewicht der zugesetzten Tierkohle g	Analysiert wurden n ccm Filtrat nach der Methode	Gefunden	Berechnet (auf Grund der N-Zahl der Proteinlösung)	Der adsorbierten Menge entsprechen
1	10 ccm L ₂	10 ccm $\frac{1}{50}$ n HCl	10-2,3	20	0,2	10 ccm auf H ₃ PO ₄ nach Neumann ²⁾	3,67 ccm $\frac{1}{10}$ n HCl	—	—
	10 "	10 " H ₂ O	10-3,2	20	0,2		2,61 "	—	—
	10 "	10 " $\frac{1}{50}$ n NaOH	10-11,5	20	0,2		1,63 "	—	—
	10 "	10 " $\frac{1}{10}$ n NaOH	—	20	0,2	Schaumann ²⁾	2,29 "	—	—
	10 ccm C	10 ccm $\frac{1}{50}$ n HCl	—	20	0,1	10 ccm nach Kjeldahl ³⁾ auf N	8,00 ccm $\frac{1}{100}$ n HCl	9,29 ccm $\frac{1}{100}$ n HCl	1,29 ccm n/100 HCl
2	10 "	10 " H ₂ O	10-3,11	20	0,1		5,58 "		3,71 "
	10 "	10 " $\frac{1}{50}$ n NaOH	—	20	0,1		6,65 "		2,64 "
	5 ccm L ₆	5 ccm H ₂ O	10-7	10	0,15		2,14 ccm n/10 HCl		1,46 ccm n/10 HCl
	5 "	4 " + 1 ccm $\frac{1}{50}$ n NaOH	10-10	10	0,15	5 ccm nach Kjeldahl auf N	1,57 "	3,60 ccm n/10 HCl	2,03 "
	5 "	3 " + 2 " "	5,10-11	10	0,15		2,10 "		1,50 "
3	5 "	1 " + 4 " "	—	10	0,15		2,14 "		1,46 "
	5 "	0 " + 5 " "	—	10	0,15		2,17 "		1,43 "
	5 ccm L ₇	5 ccm H ₂ O + 0 ccm $\frac{1}{50}$ n NaOH	10-10	10	0,15		0,90 ccm n/10 H ₂ SO ₄		0,69 ccm n/10 H ₂ SO ₄
	5 "	4 " + 1 " "	—	10	0,15		1,20 "		0,39 "
	5 "	3 " + 2 " "	—	10	0,15	5 ccm nach Kjeldahl auf N	1,20 "	1,59 ccm n/10 H ₂ SO ₄	0,39 "
4	5 "	0 " + 5 " "	—	10	0,15		1,27 "		0,39 "
	5 "	3 " + 2 " $\frac{1}{10}$ n	—	10	0,15		1,32 "		0,32 "
	5 "	0 " + 5 " "	—	10	0,15		1,22 "		0,27 "
	5 "	2,5 " + 2,5 " $\frac{1}{1}$ n	—	10	0,15		1,12 "		0,37 "
	5 "	0 " + 5 " "	—	10	0,15		0,57 ccm n/10 H ₂ SO ₄		0,47 "
5	5 ccm C	5,0 ccm H ₂ O + 0,0 ccm NaOH	—	10	0,15		0,68 "		0,25 ccm n/10 H ₂ SO ₄
	5 "	2,5 " + 2,5 " $\frac{1}{50}$ n NaOH	—	10	0,15		0,69 "		0,14 "
	5 "	0 " + 5,0 " "	—	10	0,15		0,69 "		0,13 "
	5 "	4 " + 1,0 " $\frac{1}{10}$ n	—	10	0,15	5 ccm nach Kjeldahl auf N	0,69 "	0,82 ccm n/10 H ₂ SO ₄	0,13 "
	5 "	3 " + 2,0 " "	—	10	0,15		0,69 "		0,13 "
6	5 "	2 " + 3,0 " "	—	10	0,15		0,75 "		0,07 "
	5 "	0 " + 5,0 " "	—	10	0,15		0,63 "		0,19 "
	5 "	4 " + 1,0 " $\frac{1}{1}$ n	—	10	0,15		0,60 "		0,22 "
	20 ccm L ₈	10 ccm H ₂ O + 0,0 ccm NaOH	10-12	30	0,2		4,21 ccm n/10 H ₂ SO ₄		0,37 ccm n/10 H ₂ SO ₄
	20 "	9 " + 1,0 " n/10	—	30	0,2		4,34 "		0,24 "
7	20 "	8 " + 2,0 " "	—	30	0,2	5 ccm nach Kjeldahl auf N	4,41 "	4,58 ccm n/10 H ₂ SO ₄	0,17 "
	20 "	9 " + 5,0 " "	—	30	0,2		4,59 "		—
	20 "	9 " + 1,0 " n/1	—	30	0,2		4,58 "		—
	20 "	8 " + 2,0 " "	—	30	0,2		4,54 "		—
	20 "	6 " + 4,0 " "	—	30	0,2		4,61 "		—
7	20 "	5 " + 5,0 " "	—	30	0,2		2,80 ccm n/10 NaOH		—
	10 ccm L ₂	10 ccm H ₂ O	10-3,11	20	0,2	5 ccm auf H ₃ PO ₄ nach Neumann ²⁾	1,64 "	—	—
	10 "	10 " $\frac{1}{10}$ n KCl	—	20	0,2		1,39 "	—	—
	10 "	5 " H ₂ O + 5 ccm $\frac{1}{1}$ n KCl	—	20	0,2		—	—	—
	10 "	10 " $\frac{1}{1}$ n KCl	—	20	0,2		—	—	—

1) mittelst der Gaskette bestimmt. 2) H. Schaumann n. Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden (Abderhalden) 9, 617 (1918). 3) Nach Abderhalden u. Fodor, Zeitschr. f. physiol. Chem. 98, 190 (1917)

keine Adsorption

eiweißfreies Filtrat (Spieglerprobe)

Gehalt der Proteinlösungen an N.

Bezeichnung der Lösung	5 ccm verbrauchen nach Kjeldahl	Proteingehalt (berechnet auf Grund des N-Gehaltes der Trockensubstanz) Proz.
Hefesaft-Protein- Lösungen	$\left. \begin{array}{l} L_2 \text{ (sauer)} \\ L_6 \\ L_7 \\ L_8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{getrocknetes Protein aus Hefe} \\ \text{direkt gewogen} \\ \text{in Alkali gelöst} \\ \text{[+H] siehe Tab. 3 b} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 1,44 \\ - \\ - \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Berliner} \\ \text{Reinzuhi-} \\ \text{betriebshefe} \end{array}$
Kaseinlösungen in eben hinreichender Alkalimenge	$\left. \begin{array}{l} C \\ C' \end{array} \right\} \begin{array}{l} 10,71 \text{ „ } \frac{1}{100} n \text{ „} \\ 1,65 \text{ „ } \frac{1}{10} n \text{ „} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right\}$

6. Als Material wählten wir Eiweißkörper, und zwar solche, die auch aus anderen Gründen von Interesse sind. Insbesondere das Hefesaftprotein¹⁹⁾, welchem bei der polypeptidsplattenden Wirkung der Hefe eine nachgewiesene Bedeutung zukommt, bildete den Gegenstand der Versuche (siehe auch nächste Abhandlung), ferner das mit ihm in mancher Hinsicht wesensverwandte Kasein.

Aus den Untersuchungen von Wo. Pauli und seiner Mitarbeiter H. Handovsky, Wagner, Matula usw. wissen wir, daß Proteine in sauren bzw. alkalischen Lösungen nach Maßgabe des Säure- bzw. Alkaligehaltes der Lösungen gequollen, hydratisiert sind. Die Zunahme der Viskositätswerte bis zu gewissen maximalen Werten kann als Maß der Hydratisierung angesehen werden. Die von uns angewandten Proteine besitzen in ihrem isoelektrischen Zustande gleichzeitig die Eigenschaft der Ausflockung (im Gegensatz zum Albumin), aus welchem Grunde man entweder diesseits oder jenseits von ihm bleiben muß, d. h. über oder unter 10^{-4} bis 10^{-5} . (Bezüglich der Herstellung der Proteinlösung vgl. nächste Abhandlung.) Die Tabelle III b enthält die Ergebnisse der Versuche.

Schon der Orientierungsversuch Nr. 1 der Tabelle III b zeigt das erwartete Resultat, daß die adsorbierten Eiweißmengen von der Reaktion der Lösung abhängig sind. Hierin stehen aber die Proteine in Gegensatz zu den Aminosäuren und bisher untersuchten Polypeptiden, deren Adsorption durch Kohle in quantitativer Hinsicht unbeeinflusst davon bleibt, ob sie in freiem Zustande oder aber als Anionen bzw. Kationen in Salzform gelöst sind²⁰⁾, ein

Umstand, der auf die ausschließliche Adsorbierbarkeit der freien Körper, also der hydrolytisch abgespaltenen in sauren und alkalischen Lösungen, hinweist.

In Serie 3 gingen wir von einer neutralen Lösung aus und erhöhten allmählich die Alkalität der Lösungen²¹⁾. Im Intervall $[H^+] = 10^{-7}$ und $2 \cdot 10^{-10}$ sieht man einen Anstieg der adsorbierten Menge, bei noch stärkeren Alkalitäten sodann einen Abfall. In Serie 4, wo der Ausgangspunkt 10^{-10} war, beginnt der Abfall unmittelbar, wendet sich aber wieder zu einem allmählichen Anstieg. In Serie 6 dagegen sinkt die Adsorption bei genügend hohen Alkalitäten praktisch auf Null.

Es ist somit vornehmlich der Hydratisierungszustand entscheidend für die Adsorbierbarkeit des Hefesaftproteins durch Tierkohle. Das Intervall des Anstieges der adsorbierten Menge, nämlich 10^{-7} bis etwa $5 \cdot 10^{-11}$ fällt, wie die nächste Abhandlung erweisen wird, mit dem jähen Anstieg der Viskositätszahlen und der äquivalenten Leitfähigkeit zusammen, und eine Diskussion dieses ansteigenden Verhaltens kann nur mit jener von diesen Messungsergebnissen zusammen erfolgen. Jenseits von ca. 10^{-12} bleiben sowohl die Adsorptionszahlen, wie auch die anderen Werte annähernd konstant, und der neue Wendepunkt der Adsorptionserhöhung wird erst bei relativ sehr hohen Alkalitäten erreicht. Das Minimum des Adsorptionsvermögens (im passivem Sinne gedacht) fällt mit dem Maximum der Hydratation des Proteins zusammen, als dessen Aeußerung wir das Viskositätsmaximum und Leitfähigkeitsmaximum ansprechen dürfen.

¹⁹⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, 198 (1920).

²⁰⁾ E. Abderhalden u. A. Fodor, Fermentforschung 2, 84 (1919).

²¹⁾ Genauere Angaben vgl. nächste Abhandlung.

Der Versuch mit Kaseinlösung C (Serie 2) entspricht dem orientierenden Versuch (1). Versuch (5) mit Kaseinlösung C' zeigt in einem breiten Intervall der Alkalität ein ähnliches Verhalten wie Hefesaftprotein. Das Verhalten in der Zone der Neutralität bzw. schwacher Alkaleszenz wurde hier noch nicht weiter verfolgt. Die Lösung C' wurde so hergestellt, daß Kasein in der eben hinreichenden Menge von $\frac{1}{50}$ n NaOH zur Lösung gebracht wurde. Eine genaue Messung der $\left[\begin{smallmatrix} + \\ H \end{smallmatrix} \right]$ erfolgte nicht.

Serie (6) wurde mit einer Lösung vorgenommen, die ein Hefesaftprotein aus Berliner Unterhefe enthielt, indes bei den vorhergehenden Lösungen Protein aus Reinzuchtbetriebshefe verwendet wurde. Hier sank die Adsorption sogar auf 0, indes man nach den früheren Serien im Zustande sehr hoher Alkalitäten entsprechend dem Rückgang der Hydratation wieder Zunahmen der Adsorption zu erwarten hätte. Offenbar hängt jedoch die Adsorptionserhöhung nicht allein mit der Hydratation, sondern mit einer gleichzeitigen Zersetzung unbekannter Art des Proteins zusammen, das je nach seiner Her-

kunft einen verschieden hohen Grad der Widerstandsfähigkeit aufweisen kann.

Serie (7) enthält Versuche mit einer Lösung von Hefesaftprotein in Salzsäure jenseits des isoelektrischen Zustandes. Die saure Lösung wird mit Neutralsalz hinreichender Konzentration zur Ausflockung gebracht, während geringere Salzengen nur eine Opaleszenz hervorrufen. Die Abstufungen der letzteren waren wie folgt:

ohne Salz	an KCl $\frac{1}{20}$ n	an KCl $\frac{1}{4}$ n	an KCl $\frac{1}{2}$ n
Lösung: klar	schwach opaleszent	opaleszent	stark opaleszent

Die Adsorption wird parallel mit der zunehmenden Opaleszenz verstärkt. Wir müssen in dieser Erscheinung einerseits eine Salzwirkung suchen: das Kaliumchlorid wirkt auf das Protein dehydratisierend und drängt — wie beim Leucinversuch — letzteres zur Oberfläche der Tierkohle. Andererseits aber wird auch die Wirkung der Säure der Proteinlösung partiell aufgehoben, so daß hier zwei Vorgänge durch Summation im gleichen Sinne wirken. Auf alle Fälle besagt der Versuch, daß dehydratisiertes und grobdisperses Protein (aus salzhaltiger Lösung) leichter adsorbiert wird, als bei zunehmender Hydratisierung.

Studien über den Kolloidzustand der Proteine im Hefeauszug.

I. Hefesaftprotein in alkalischer Lösung. Beziehungen zu biologischen Vorgängen.

Von A. Fodor.

(Eingegangen am 8. April 1920.)

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.)

1. Langjährige Arbeiten über die Wirkung der polypeptidsplaltenden Fermente des wässerigen Hefeauszuges (Hefemazerationssaftes) haben Abderhalden und mich zum Ergebnis geführt, daß die Fermentwirkung in kinetischer Hinsicht nur dann verständlich sein kann, wenn man ihr eine Adsorption des Substrates durch einen im Hefeauszug kolloid gelösten Stoff zugrunde legt¹⁾. Dadurch aber erwuchs einerseits die Aufgabe, die Kolloide des Saftes näher zu erforschen, ferner auch jene, die sich zum Ziele die genaue Untersuchung des Zustandes der wirksamen Kolloide setzte.

In der Absicht der Verwirklichung habe ich mit der Isolierung der Hefesaftkolloide begonnen²⁾ und fand in der Tat, daß ein im Saft anwesender Eiweißkörper, den ich als Säurekoagulum bezeichnet habe, an der

Fermenttätigkeit wesentlich beteiligt sein muß. Scheidet man nämlich die Kolloide durch Alkohol ab, so erhält man eine Fällung, die ihre Wasserlöslichkeit zum größten Teil eingebüßt hat; ihr wässriger Extrakt erwies sich fermentativ als sehr schwach aktiv und enthielt nachweisbar eine Proteinsubstanz, Hefegummi und Magnesiumphosphat. Bringt man diesen Extrakt durch Säure zur Ausflockung, so verliert die entweißte Lösung die Aktivität trotz Herstellung der früheren Bedingungen bezüglich Azidität usw. Weit aus der größte Teil der Alkoholfällung aber verlor die Auflösbarkeit in Wasser als Zeichen einer vollzogenen Zustandsänderung. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Rückstandes (Hefesaftprotein genannt) und des nur in sehr kleinen Mengen gewinnbaren Säurekoagulums sprachen dafür, daß sich beide Proteine hauptsächlich durch die verschiedene Lösbarkeit unterscheiden, bzw. daß das Hefesaftprotein aus einem ursprünglich mit dem

¹⁾ E. Abderhalden und A. Fodor, Fermentforschung 1, 533 (1916); 2, 74, 225 (1919).

²⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, 193 (1920).

Säurekoagulum identischen wasserlöslichen Protein entstanden ist. Die äußerst schwere Gewinnbarkeit des Säurekoagulums, in Ermangelung geeigneter Heferassen, verhinderte seine Darstellbarkeit im großen; dagegen ist das denaturierte Produkt, das Hefesaftprotein, leicht darstellbar. Da beide Proteine in physikalisch-chemischer Beziehung, d. h. betreffs Verhaltens gegenüber Säuren und Laugen, der Aussalzbarekeit, des isoelektrischen Zustandes usw. ein völlig identisches Verhalten aufweisen, wurde das Hefesaftprotein zur Untersuchung des kolloiden Zustandes herangezogen³⁾.

Es wurde ferner der Versuch unternommen, von der Art der Fermentwirkung eine theoretische Vorstellung überhaupt zu bilden, und zwar unter Heranziehung folgender experimentell erwiesenen Anhaltspunkte:

a) Zwischen Fermentkolloid und Substrat besteht eine Adsorptionsverbindung. Die Definition eines solchen ihrem Wesen nach von einer chemischen nicht unterschiedlichen, wohl aber den Dimensionen der reagierenden Massen nach ausgezeichneten Reaktionsproduktes wurde in der vorhergehenden Abhandlung bereits gegeben⁴⁾.

b) Die optimale Wirkung des Hefesaftes findet stets in schwach alkalischer Lösung statt, indes Säure schon in Spuren die Fermentwirkung aufhebt. Die Azidität des Optimums ist vom Substrate, also vom Polypeptid, abhängig und verändert sich mit dessen Eigenschaften als Säure und Base usw. Diese Tatsachen lassen sich leicht deuten, wenn man dem Säurekoagulum eine Rolle als Fermentkolloid zuschreibt (welches als Träger der Fermentwirkung jedoch noch diverser Hilfsstoffe bedürfen mag), a priori deshalb, weil es in schwach saurer Lösung isoelektrisch wird, während es gerade im Aziditätsintervall der optimalen Fermentwirkung sehr beständige Lösungen ergibt, weil es ferner, wie erwähnt wurde, an letzterer nachweisbar beteiligt ist. Hier werde noch betont, daß die an kolloide Zustandsänderungen geknüpften Wandelbarkeit der Fermentwirkung sowohl im

Sinne von Aktivitätszu- wie auch -abnahmen hinlängliche Beweise fand⁵⁾.

Unter Heranziehung dieses Tatsachenmaterials, welches das Experiment ergab, wurde der Versuch gemacht, den Mechanismus der Fermentwirkung wenigstens in die Form einer Arbeitshypothese zu bringen. Die Auffassung war begleitend, daß die H. Freundlich'sche Theorie der Doppelschicht und des damit verbundenen Adsorptionspotentials sowohl für die Deutung fermentativer Vorgänge als auch chemisch-biologischer Prozesse ganz allgemein von eminenter Fruchtbarkeit ist. Denn sie besagt, daß sich kolloide Teilchen durch Elektrolyte aufladen lassen, indem eines der beiden Ionen an die Oberfläche (Benetzungsschicht) herantritt und sie aufladet, indes das durch die elektrostatische Anziehung mitgeschleppte Ion eine Hülle um die oberflächliche Schicht, zwischen Grenzschrift und freier Außenflüssigkeit, bildet. Durch Aufladung der Proteine mit Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen werden also diese für die hydrolytischen Vorgänge im Organismus unentbehrlichen Ionen wohl vorhanden sein: nicht in der freien Flüssigkeit, wie bei Versuchen in vitro, sondern in potentieller Form gebunden, in der Grenzschrift, in die wir somit die biologischen Reaktionen verlegt denken müssen, um überhaupt das „vitalistische Wunder“ einer Fermentwirkung zu enträtseln. Bezeichnen wir das Fermentkolloid mit (F) und stellen wir uns seine Aufladung durch Hydroxylionen vor, so gelangen wir zur Adsorptionsverbindung $(F-OH)(Na^+)$. Eine solche Verbindung darf aber keineswegs den Charakter^{*} der Salze besitzen, die wir aus der Chemie der verdünnten Lösungen kennen, das Anion ist kein Ion im Sinne der Ionen in verdünnten Lösungen, denn die Kraft, mit welcher das Hydroxyl festgehalten wird, ist von der Oberflächenentfaltung der Benetzungsschicht abhängig, wie es in der Definition einer Adsorptionsverbindung liegt. Ist dieses Kolloidion, welches bei Proteinen vielleicht dem „Pseudoion“ Hardy's⁶⁾ entspricht, Träger der Fermentwirkung, die Reaktionsfähigkeit der aufladenden Hydroxylionen mit bestimmten Substraten in der Grenzschrift aber das Maß der Wirksamkeit, so wird der Zustand des Kolloides (F), seine Oberflächenentfaltung, sein Dispersitäts-

³⁾ Diese Befunde sind bereits durch neuere Versuche zum Teil überholt, worüber demnächst eingehend berichtet wird.

⁴⁾ Obgleich eine solche Auffassung von Bayliss (Das Wesen der Enzymwirkung, Dresden 1910) in scharfsinniger Weise begründet wurde, so waren es die experimentellen Befunde und kinetischen Berechnungen in den Mitteilungen von Abderhalden und Fodor (loc. cit.), die auf Beweiskraft Anspruch erheben.

⁵⁾ E. Abderhalden und A. Fodor, Fermentforschung 3, loc. cit.

⁶⁾ W. B. Hardy, Journ. of the Physiology 33, 251 (1905); Mc Bain, Journ. of the chem. Soc. Trans. 91, 1666 (1907).

grad usw. die Fermentwirkung bestimmen. Wird dieser Zustand, d. h. Inbegriff der aufgezählten Eigenschaften, durch den aufladenden Elektrolyten selbst beeinflusst, indem dieser in vermehrter Konzentration den Dispersitätsgrad erhöht und damit die Bindungsfestigkeit des aufladenden Ions stärkt, so wird sich für die Wirksamkeit des Fermentes ein Optimum der Bindung ergeben, das seine Stelle zwischen einer noch unzulänglichen und einer schon übermäßigen Aufladung findet, wobei wir hier von der Beeinflussung dieses Optimums seitens des Substrates absehen wollen.

Es muß einmal ganz eindringlich ausgesprochen werden, daß man sich in der Kolloidchemie von den Anschauungen und Vorstellungen, die wir althergebrachterweise aus der Chemie der molekularen Dimensionen schöpfen, teilweise befreien muß. Zwar ist die „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ mit der Welt der wirklichen Moleküle kontinuierlich verknüpft, aber es treten in ihr Gesetzmäßigkeiten in den Vordergrund, die in jener anderen Chemie verschwinden. Ist auch die Reihe der einzelligen Lebewesen mit jener der höheren Tiere durch Uebergänge zu einer kontinuierlichen Deszendenzreihe verbunden, so tritt bei letzteren dennoch die Arbeitsteilung der Zellfunktionen als neuer Faktor auf, deren Vorhandensein wir bei den Einzelligen logischerweise nicht voraussetzen werden.

Die katalytische Wirkung der Fermente ist erklärbar durch die experimentell gestützte Annahme, daß im lebenden Milieu mit Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionen aufgeladene Kolloide (Proteine) auftreten, daß ferner die Substrate der Fermente in der Oberflächenschicht jene hydrolytischen Prozesse usw. durchmachen, die im Reagenzglas im homogenen Reaktionssystem selber vor sich gehen.

2. Wenn wir nun den soeben entwickelten Gesichtspunkt für die Fermentwirkung und auch für andere Arten typischer biologischer Vorgänge aufrechterhalten, so kommen wir unbedingt zur Frage des Zustandes der beteiligten Kolloide, in unserem besonderen Fall des Hefesaftproteins in alkalischen Medien. Ueber das physikalisch-chemische Verhalten der Proteine auch in alkalischen Lösungen liegen zahlreiche wertvolle Arbeiten vor, insbesondere jene von Hardy (Globulin), Laqueur und Sackur (Kasein), Robertson (Kasein usw.), ferner Pauli und seiner Schule (Albumin, Kasein). Hardy gelangte auf Grund seiner Leitfähigkeits- und Ueberführungsmessungen an Globulin-

salzen zum Begriff des Pseudoions, von welchem bereits die Rede war. Ganz besonders aber befaßte sich die Schule Pauli's mit dem Zustand der Proteine in sauren und alkalischen Lösungen. Die wohl allgemein bekannte Auffassung dieses Forschers in der Frage des Säure- bzw. Alkalieweißes läßt sich etwa in den folgenden zusammenfassen: Die Eiweißkörper bilden als Ampholyte mit Säuren und Basen Salze, in welchen der Eiweißkomplex in Form von Kationen bzw. Anionen abdissoziiert auftritt, deren Konzentration durch den elektrolytischen Dissoziationsgrad der Salze, die den aus der Lehre von den verdünnten Lösungen bekannten Ionen-gesetzten Folge leisten, bestimmt wird. Zugleich sind die Eiweißionen stark gequollen, bilden Gallerten hoher Viskosität, eine Eigenschaft, die ihrem schwach elektroaffinen Charakter zugeschrieben werden darf, welcher dergleichen beschaffenen Ionen stets anhaftet und sich in starken Hydratationen äußert. Beim Ueberschreiten der zur Maximalbindung ausreichenden Säuremengen wirkt das Anion der Säure als gleichnamiges Ion zurückdrängend auf die Dissoziation des Eiweißsalzes, und es erfolgt Entquellung und schließlich Ausflockung der Proteinlösung. In Lösungen von Alkalieweiß wird man unter analogen Bedingungen gleichfalls einer Entquellung gewahr, wenngleich die Ausflockung viel schwerer und nur bei sehr großen überschüssigen Alkalimengen eintritt. Mit dem Auftreten des Quellungs-(Viskositäts-)Maximums sind weitere Erscheinungen, die für die Dissoziationszurückdrängung der Ionen sprechen, korrelativ⁷⁾.

Die große Schlichtheit der Pauli'schen Interpretation seiner und seiner Schüler umfangreichen experimentellen Messungen, die Einordnung der Proteinsalze unter Gesetzmäßigkeiten, die Systemen scheinbar ganz anderer Beschaffenheit eigen sind, erscheint uns, die wir nach Auffindung des Gleichartigen im äußerlich Heterogenen trachten, außerordentlich bestechend. In der Tat wird der Kernpunkt der Pauli'schen Befunde und jener von Laqueur und Sackur jeder Weiterentwicklung auf diesem Gebiete standhalten: das Auftreten stark gequollener Proteinionen. Eine andere Frage ist jedoch, ob wir als einen ebensogroßen Fortschritt die völlige Identifizierung dieser Kolloidionen mit den in verdünnten Lösungen auftretenden elektrisch geladenen Atomen und Atomgruppen begrüßen dürfen. Ist vielmehr

⁷⁾ W. Pauli, Koll.-Zeitschr. 12, 222 (1913).

der Zustand dieser letzteren nicht wieder der Grenzfall, welchem die heute als diskontinuierlich erkannte Materie zustrebt, wenn sie sich dem Höchstmaß des Dispersitätsgrades nähert, während im kolloiden Zustande, in welchem sie noch nicht restlos in „Oberfläche“ aufgeht, Ionengesetze vorwalten, die nur so lange Geltung haben werden, bis zwischen Medium und Dispersoid eine Grenzfläche mit Sicherheit besteht? Entschließen wir uns zu einer solchen Annahme, so wird ihrer gemäß die Bindungsfähigkeit für fremde Ionen (Säuren, Basen, Salze) von der Oberflächenbeschaffenheit abhängen, sie werden ferner letztere gleichzeitig beeinflussen, und wir gelangen auch hier wieder zu jener Gattung chemischer Verbindungen, in welchen die Affinitätskräfte als Funktion der Oberfläche gelten, m. a. W. zu den Adsorptionsverbindungen.

Pauli selbst gibt uns die Antwort auf unsere Fragestellung, indem er wiederholt betont, daß das Operieren mit der Vorstellung einer elektrischen Doppelschicht „in keiner Richtung für aufklärend und daher für überflüssig“ erscheint⁸⁾, womit er die Adsorptionstheorie verwirft, obgleich er früher einer solchen bei der Salzwirkung auf Proteinlösungen keineswegs so abgeneigt war⁹⁾ wie gegenwärtig, wo er eine besondere Solkonstitution im Sinne Zsigmondy's entschieden ablehnt⁸⁾.

Welche Auffassung aber hat Pauli jener der Adsorption gegenüber aufzustellen, sobald Erscheinungen zutage treten, die das Sondergepräge von kolloiden Eiweißionen in vielleicht unerwarteter Weise zur Schau tragen? Um die Eigentümlichkeit letzterer zu untersuchen, bediente sich bereits Hardy der elektrischen Leitfähigkeiten. Gerade als ich im Begriffe war, die gleiche Methodik beim Hefesaftprotein anzuwenden, erschien die neueste Arbeit von Pauli und Matula¹⁰⁾ mit dem hochinteressanten Befund, daß die äquivalente Leitfähigkeit des Kaseinations den Wert von $\lambda = 78,6$ erreicht, eine Zahl, die ihresgleichen bei organischen Ionen überhaupt nicht findet, bei anorganischen Ionen allerdings vom vierwertigen P_2O_7 -Ion, welche $\lambda = 81,4$ besitzt, noch etwas übertroffen wird. Die Autoren schließen aus ihren Versuchsergebnissen, bestehend in einem konstanten Anwachsen der Leitfähigkeit mit dem Laugen-

zusatz bis zum obenerwähnten Wert, auf eine Betätigung neuer Valenzen des Kaseinations. Da die extrapolierte Beweglichkeit des letzteren in Einheiten der äquivalenten Leitfähigkeit rund 30 beträgt, wenn die Lösung keine überschüssige Lauge enthält und gegen Phenolphthalein neutral ist (Laqueur und Sackur), so berechnen Pauli und Matula auf Grund der Wilh. Ostwald'schen Regel eine Dreiwertigkeit des Kaseinations. Das Ansteigen der λ -Werte bei zunehmender Laugebindung aber führen sie auf die allmähliche Aufspaltung der ursprünglich vorwaltenden Verbindung Na_3 (Kaseinat''') [Kasein] in Na_3 (Kaseinat''') zurück. Dieser Gedankengang, der sich auf die Valenzregel von Ostwald, die für verdünnte Elektrolytlösungen Geltung besitzt, stützt, wird sodann durch den Umstand bekräftigt, daß die Leitfähigkeitskurve selber bei der Erhöhung von $\lambda = 30$ auf $\lambda = 78,6$ zwei Wendepunkte besitzt, somit drei „Richtungskoeffizienten“ aufweist, entsprechend der neuen Aufspaltung von sauren Valenzen des polyvalenten Ions.

Wir entnehmen somit aus der Arbeit von Pauli und Matula, daß sie in allen Punkten ausnahmslos an der Vorstellung der Ionen und Ionengesetze verdünnter Lösungen festhalten, indem sie alle Begriffe aus diesem Gebiete entnehmen. Zugegeben, daß es in gewisser Hinsicht als eine Verdolmetschung der gleichen Phänomene in zwei verschiedenen Sprachen erscheint (wohlgemerkt: nur erscheint), wenn wir von Adsorptionsverbindungen sprechen, wo Pauli Nebervalenzen saurer Natur betont, so glaube ich doch, daß seine Interpretation einen wichtigen Bestandteil des Erscheinungskomplexes unberücksichtigt läßt, nämlich die Existenz einer Aenderung des Dispersitätsgrades. Als Beweis einer solchen aber dürfen wir den isoelektrischen Zustand anführen. Hier ist das Protein in groben Teilchen

zur Ausflockung gelangt, und zwar ist die $[H^+]$ des Ausflockungsoptimums von der absoluten Konzentration des Proteins unabhängig, wie wir es durch Michaelis, ferner neuerdings wieder durch Sörensen erfahren haben. Ausgehend von diesem Zustande gelangen wir durch Laugezusatz sukzessive zur Lösung, wo unserem Auge die Teilchen verschwunden sind. Sollte hier ein Endpunkt der Dispersionserhöhung vorliegen oder ist vielmehr die Unsichtbarkeit der Teilchen ein Mangel unserer subjektiven Beschaffenheit bzw. optischen Instrumente? Jedenfalls spricht die Stetigkeit der Viskositätskurve vom iso-

⁸⁾ W. Pauli, Koll.-Zeitschr. 26, 21 (1920).

⁹⁾ W. Pauli u. H. Handovsky, Hofmeister's Beiträge 11, 427 (1908).

¹⁰⁾ W. Pauli u. J. Matula, Biochem. Zeitschr. 99, 219 (1919).

elektrischen Zustand bis zur erfolgten Lösung und darüber hinaus für eine parallele Stetigkeit in der Erhöhung des Dispersitätsgrades und der Oberflächenentfaltung auch unter physisch nicht mehr erkennbaren Bedingungen.

Hier lasse ich meine Versuche folgen.

3. Das Hefesaftprotein $r^{11)}$ stellt ein lockeres, beinahe farbloses Pulver ursprünglich mit 14,98 Proz. N und 4,03 Proz. P dar. Umfällen aus Alkali, in welchem es sich unter den sofort zu beschreibenden Erscheinungen auflöst, bewirkt eine Verminderung beider Werte. Der Stickstoffgehalt sinkt dabei auf 13,92 Proz. und der Phosphorgehalt auf beinahe 0. Die in den folgenden Versuchen angewandten Präparate werden aus Alkali umgefällt und waren an Phosphor außerordentlich arm. Qualitativ war Phosphorsäure mit der Molybdänreaktion nach der Verbrennung mit Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch kaum mehr erkennbar.

Die Behandlung des Proteins mit verdünntem Alkali (NaOH) entspricht einem typischen Peptisationsvorgang. In Wasser ist es absolut unquellbar. Fügt man verdünnte Lauge hinzu, z. B. die zehnfache Menge $1/10$ n NaOH, so quellen die Teilchen allmählich sichtbar auf, indem jedes von ihnen mit einer gallertigen Umhüllung umgeben zu sein scheint. Nach 24 bis 30 Stunden (ausgehend von 2,6 g) sind die Teilchen zerfallen, so daß die aufgequollenen Massen eine allmähliche homogene Zerteilung erfahren. Säuert man das klare goldgelbe Filtrat an, so entsteht bei vorsichtigem Hinzufügen von $1/10$ n Salzsäure zunächst eine Opaleszenz, die einer immer dichter werdenden Ausflockung weicht. Diese wurde abfiltriert und der Rückstand mit Wasser 2 Tage hindurch am Faltenfilter ausgewaschen. Dieses Produkt besitzt eine von r völlig abweichende Struktur. Es löst sich in hinreichendem verdünnten Alkali sofort auf, ebenso in Säure. Ueberschuß an Alkali führt zu keiner Ausflockung, wohl aber Säureüberschuß. Wird dieses reaktionsfähige „frischgefällte“ Produkt im Exsikkator abermals getrocknet, so stellt sich die ursprüngliche Beschaffenheit wieder ein, und die gegenseitige Ueberführung aus einer Form in die andere kann beliebig oft wiederholt werden.

Dieses Phänomen berechtigt zur Schlußfolgerung, daß die Reaktionsfähigkeit des Proteins Säuren und Basen gegenüber als Funktion der Oberflächenentwicklung aufgefaßt werden muß, daß erst die fortgesetzte Peptisation unter

Erhöhung des Dispersitätsgrades die Affinität zum Elektrolyten hervorbringt. Ausschließliche Ionenreaktionen sind bekanntlich so geartet, daß sie mit unendlicher Geschwindigkeit vor sich gehen; wäre der „Auflösungsvorgang“ eine Salzbildung und nichts mehr, so dürfte sich kein besonderer Unterschied einstellen in der Reaktionsfähigkeit des getrockneten Produktes einerseits und des „frischgefällten“ andererseits. Es müssen vielmehr Strukturunterschiede bestehen zwischen beiden Produkten, Unterschiede, die nach v. Weimarn durch die Gegenüberstellung des unversehrten und des seiner Balken teilweise bereits beraubten „Balkengerüsts“ sehr treffend illustriert werden¹²⁾. Bemerkenswert ist ferner, daß die Alkalimenge, die zur Auflösung des „frischgefällten“ Produktes ausreichend ist, die grobstrukturierte Substanz nicht im Entferntesten zur Lösung bringt. Zur Peptisation ist vielmehr eine größere Alkalikonzentration unbedingt erforderlich.

A. Es wurde eine ca. einprozentige Lösung des Proteins bereitet durch Lösen des gefällten Produktes unter Säurezusatz: Lösung L_1 . Mit dieser Lösung wurden Viskositätsmessungen vorgenommen durch steigende Säure- bzw. auch Laugezusätze. Gleichzeitig erfolgte eine Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittelst der Gaskette. Die Resultate dieser Messungen enthält die Tabelle I. Die Viskosität der Lösung L_1 ist inkonstant. 24 Stunden nach ihrer Herstellung ergaben 5 ccm L_1 + 10 ccm H_2O im Ostwaldschen Viskosimeter den Wert 97,0 (25°); nach weiteren 24 Stunden sank er auf 90,6. p_H der verdünnten Lösung betrug 3,177. Wie die Tabelle I zeigt, entspricht dem Aziditätsintervall 3,18—2,8 der Höchstwert der inneren Reibung. Serie b wurde mit einer zweiten, ähnlich wie L_1 bereiteten Lösung L_1' ausgeführt. In allen diesen Versuchen wird die Viskosität in den Lösungen, die unter Hinzufügung von Lauge hergestellt sind, von der entstehenden Kochsalzmenge beeinflusst. Gleichzeitig sehen wir, daß der isoelektrische Zustand, erkennbar am Flockungsoptimum, gleichfalls unter Salzeinfluß, bei etwa $p_H = 4,6$ zu liegen kommt.

Hinzuzufügen ist, daß der isoelektrische Punkt des nicht denaturierten Hefesaftproteins, des „Säurekoagulums“, von welchem oben die Rede war, bei Zusatz von sehr verdünnter Essigsäure zur neutralen Lösung gleichfalls bei

¹¹⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, loc. cit.

¹²⁾ P. P. v. Weimarn, Die Lehre von den Zuständen der Materie (Dresden und Leipzig 1914).

Tabelle 1.

	Je 5 ccm Lösung L_1 + 5 ccm H_2O + folgender Zusatz	Merkmale der Mischung	pH (Gasketten- messung)	Viskositätszahl im Ostwald'schen Vis- kosimeter bei 25°
a	4 ccm H_2O + 1 ccm HCl $\frac{1}{10}$ n	klar	2,55	84,9
	4,5 " " + 0,5 " " "	"	2,80	93,1
	5 " " + — " " "	"	3,18	90,6
	4 " " + 1 " $NaOH$ $\frac{1}{50}$ n	Flockung	4,58	73,0
	4,5 " " + 0,5 " " $\frac{1}{10}$ n	klar	8,54	76,2
	4 " " + 1 " " "	"	10,22	77,1
	3,5 " " + 1,5 " " "	"	ca. 10 ⁻¹²	78,1
	— " " + 5 " " "	"	—	74,5
	4 " " + 1 " " $\frac{1}{1}$ n	"	—	73,0
	[mit Lösung L_1']			
b	3 ccm H_2O + 2 ccm HCl $\frac{1}{50}$ n	klar	—	79,2
	4 " " + 1 " " "	"	—	77,1
	4,5 " " + 1,5 " " "	"	—	77,1
	5 " " + — " " "	"	3,47	75,0
	4,5 " " + 0,5 " $NaOH$ $\frac{1}{50}$ n	opaleszent	4,26	70,2
	4 " " + 1 " " "	sehr starke Opaleszenz	6,92	70,3
	3,5 " " + 1,5 " " "	klar	7,23	70,3
	3 " " + 2 " " "	"	8,48	71,0
	2,5 " " + 2,5 " " "	"	9,50	72,0
	— " " + 5 " " "	"	11,46	75,9

$p_H = 4,47$ liegt. Das genaue Studium des isoelektrischen Zustandes wird in einer späteren Mitteilung, in welcher der Zustand des Hefesaftproteins in saurer Lösung beschrieben wird, dargetan.

Was den vorläufig zu diskutierenden Zustand in alkalischen Lösungen betrifft, so wird man des Umstandes gewahr, daß eine Viskositätsvermehrung unter den besagten Bedingungen (Anwesenheit von $NaCl$!) nur dort auftritt, wo die Lösung bereits freie Hydroxylionen enthält. Eine Hydratation nimmt also ihren Anfang erst bei einem Mindestmaß an überschüssigem (OH^-) -Gehalt in der Umgebung der Proteinteilchen. Da aber die Lösung bei $p_H = 7,23$ Proteinanionen enthält (s. w. u.), so können diese letzteren, die sich noch durch keine höhere Leitfähigkeit auszeichnen, nicht beträchtlich hydratisiert sein. Die Hydratisierung ist somit, wenigstens in Anwesenheit größerer Kochsalzmengen ein an bedeutendere Alkalitäten geknüpftes Phänomen¹³⁾.

Es wurde ferner geprüft, ob bei den in Tabelle I erreichten extremen Aziditäten ($p_H = 2,5$ und 12) eine dauernde Zersetzung des Proteins unter Entbindung von Aminogruppen erfolgt. Wie es die folgenden Versuche beweisen, kann dies nicht der Fall sein.

5 ccm Lösung L_1 + 5 ccm $NaOH$ $\frac{1}{10}$ n,
nach 1 Stunde Hinzufügung von 5 ccm HCl $\frac{1}{10}$ n;

5 ccm Lösung L_1 + 5 ccm $NaOH$ $\frac{1}{10}$ n,
nach 1 Minute Hinzufügung von 5 ccm HCl $\frac{1}{10}$ n;

5 ccm Lösung L_1 + 5 ccm HCl $\frac{1}{10}$ n,
nach einiger Zeit Hinzufüg. v. 5 ccm $NaOH$ $\frac{1}{10}$ n.
Eine Vergleichstitration nach Sørensen's Formelmethode ergab, daß sich alle drei Proben völlig gleich verhalten und keine Vermehrung von Aminostickstoff nachweisen lassen.

B. Es werden zwei Lösungen des Hefesaftproteins in Alkali bereitet, indem das „frisch-gefällte“ und mit Wasser, ferner Leitfähigkeitswasser erschöpfend behandelte Produkt, welches wie schon erwähnt wurde, in Alkali sehr rasch zur Lösung gelangt, mit zunächst unzureichenden Mengen von $\frac{1}{50}$ n $NaOH$ lange geschüttelt wird, bis die zur Lösung eben erforderliche Menge erreicht ist. Die so entstandene, diesmal salzfreie Lösung war gegen Lackmus genau neutral und enthielt in 5 ccm 0,009527 g N. Der P-Gehalt betrug im gleichen Volumen 0,0011 g. Diese Lösung, mit L_5 bezeichnet, enthielt auf Grund der Analyse des Hefesaftproteins rund 1,36 g Protein in 100 ccm, welche Menge $7,57 \cdot 10^{-3}$ $NaOH$ -Äquivalente pro Liter erfordert. Somit bindet 1 g Protein $5,50 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente $NaOH$, welche zur Auflösung eben ausreichen. Kasein verbraucht

¹³⁾ H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. 25, 510 (1910).

nach Robertson¹⁴⁾ als Minimum $5,0 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente NaOH.

Eine zweite genau gleich bereitete alkalische Proteinlösung L₆ enthielt in 100 ccm 0,02017 g N, entspr. 1,44 g Protein. Zu seiner Lösung wurden hier 5,50 ccm ca. $\frac{1}{10}$ n NaOH verbraucht.

Mit Hilfe dieser Standardlösungen wurden sodann in zwei Serien (Tab. II) Lösungen verschiedener (OH)-Konzentrationen bereitet. Zu sämtlichen Verdünnungen wurde ein durch mehrmaliges Ausfrierenlassen bereitetes Leitfähigkeitswasser gebraucht, von einer spezifischen Leitfähigkeit $= 2,4 \cdot 10^{-6}$. Die so hergestellten Lösungen wurden gleichzeitig drei Messungen unterworfen:

1. Der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit bei 25° mit Hilfe der üblichen Anordnung. Das Elektrodengefäß war aus Jena-Spezialglas.

2. Der Parallelbestimmung der $[H^+]$. Da sich diese im Verlaufe mehrerer Tage wesentlich verändert, so ist die gleichzeitige Messung unerlässlich. Die letztere erfolgte an Hand der Gaskette in der Anordnung von L. Michaelis.

3. Parallelbestimmung der Viskositätswerte (Ausflußzeiten) im Ostwald'schen Viskosimeter bei 25°. Die hierzu verwendete Probe wurde besonders filtriert.

Die Aenderung der $[H^+]$ der Lösungen mit der Zeit besteht in einer Abnahme der Alkalität, so daß man eine vermehrte Alkali-bindung annehmen muß. Eine Zersetzung unter Entbindung von Aminostickstoff erfolgt nicht, da Zunahme von Amino-N mittelst der Sørensen'schen Formoltitrationsmethode (untersucht wurden in Serie a Nr. 4 und 5) selbst bei den höchsten Alkalitäten nicht nachweisbar ist.

In der Tabelle II sind die äquivalenten Leitfähigkeiten λ des Proteinsalzes berechnet. Die Zahlen besitzen bloß einen Vergleichswert, da sie nicht Grenzwerte der Leitfähigkeiten vorstellen, indem die Normalitäten der als „Proteinsalz“ gebundenen NaOH-Mengen in Serie a 0,00396 bis 0,01256, in Serie b 0,00248 bis 0,02008 betragen. Aus diesem Grunde besitzen auch die $\lambda \cdot \lambda_{NaOH}$ -Werte eine nur approximative Bedeutung. Immerhin sind sie geeignet, um folgende Tatsachen erkennen zu lassen:

¹⁴⁾ T. B. Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine (Dresden u. Leipzig 1912), 83.

1. Daß die Leitfähigkeiten der mit einem Grammäquivalent Natrium verbundenen organischen Komplexe bei organischen Ionen bis jetzt nicht aufgefundene Größen erreichen.

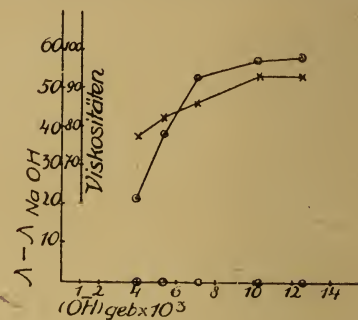


Fig. 1

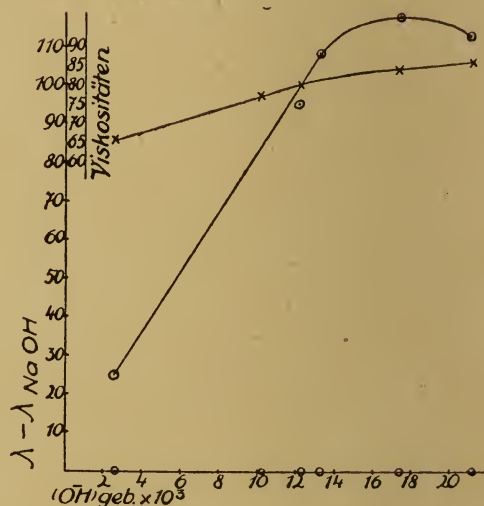


Fig. 2

2. Wie die Kurven in Figur 1 und 2 zeigen, herrscht anfangs eine durchaus lineare Abhängigkeit zwischen den Leitfähigkeitszahlen und den gebundenen Natriumhydroxymengen $= (OH)_{geb.}$, bis sich die Kurve plötzlich abflacht und sich einem Maximum nähert, welches sie in Serie b (Fig. 2) überschreitet, indem sie in einem absteigenden Ast übergeht. Die Kurven sind typisch gestaltet.

3. Aus Fig. 4 (S. 66) geht hervor, daß die gebundenen NaOH-Mengen in beiden Serien auf eine Kurve zu liegen kommen, trotz des Umstandes, daß nahezu völlig gleichen Bindungen an (OH) -Ionen ganz verschiedene Werte der Ausflußzeiten, ferner der Leitfähigkeiten entsprechen. Die Kurven der Figuren 1 und 2 sind nicht kongruent, wohl aber homolog, indem die absoluten Zahlen voneinander in beiden

Tabelle II.

a	Zusammen- setzung der Lösung 10 ccm L5		Spezifisches Leitvermögen der Lösungen $K = \frac{a}{b \cdot R} \cdot 10^{-7}$ (25°)	Freie Hydroxylionen- konzentration der Lösungen $(OH) = \frac{kw}{[H]}$ (25°)	Viskositätszahl (Ausflußzeiten)	Auf Grund (OH) von K ab- zuziehen: $K' = \frac{\Delta(OH)}{NaOH} \cdot 10^{-3}$	$K - K' = K_{\text{Salz}}$	Spezifisches Leitvermögen der verwendeten Lauge ohne Protein $10 \text{ ccm H}_2\text{O} \cdot K_{NaOH} \cdot 10^7$	Anfangs- Konzentration an $(OH)' = \frac{K_{NaOH}}{\Delta NaOH} \cdot 10^{-3}$	$\frac{(OH)' - (OH)}{(OH)} =$ (gebundene OH - Menge)	$\lambda = \frac{K_{\text{Salz}}}{(OH)} \cdot 10^{-3}$	$\lambda - \lambda_{NaOH}$
	ccm NaOH	ccm H ₂ O										
Nr.	ccm NaOH	ccm H ₂ O										
1	—	10,0	2888	$1,25 \cdot 10^{-7}$	77,4	—	2888	9318,8	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$	72,9	21,7
2	2,0	8,0	4866	$3,41 \cdot 10^{-6}$	82,8	$80,1 \cdot 10^{-7}$	4785,9	12617	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$5,34 \cdot 10^{-3}$	89,6	38,4
3	4,0	6,0	7568	$1,25 \cdot 10^{-4}$	85,0	$293,7 \cdot 10^{-7}$	7274,3	16795	$7,15 \cdot 10^{-3}$	$7,03 \cdot 10^{-3}$	103,5	52,3
3a	6,0	4,0	—	$2,04 \cdot 10^{-4}$	93,6	—	—	—	—	—	—	—
4	8,0	2,0	12927	$8,32 \cdot 10^{-4}$	93,4	$1955 \cdot 10^{-7}$	10972	25540	$10,91 \cdot 10^{-3}$	$10,08 \cdot 10^{-3}$	108,9	57,7
5	10,0	—	16232	$1,03 \cdot 10^{-3}$	93,5	$2421 \cdot 10^{-7}$	13811	31670	$13,59 \cdot 10^{-3}$	$12,56 \cdot 10^{-3}$	111,0	58,8
b	10 ccm L6 +											
Nr.	ccm NaOH	ccm H ₂ O										
1	—	10,0	1885	neutral	65,8	—	1885	5584	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	76,0	24,8
2	2,0	8,0	16352	$1,03 \cdot 10^{-3}$	77,1	$2420 \cdot 10^{-7}$	13932	26134	$11,20 \cdot 10^{-3}$	$10,17 \cdot 10^{-3}$	137,0	85,8
3	2,5	7,5	21100	$1,31 \cdot 10^{-3}$	80,2	$3078 \cdot 10^{-7}$	18022	31570	$13,55 \cdot 10^{-3}$	$12,24 \cdot 10^{-3}$	147,2	96,0
4	3,0	7,0	25808	$2,04 \cdot 10^{-3}$	84,0	$4794 \cdot 10^{-7}$	21014	36473	$15,25 \cdot 10^{-3}$	$13,21 \cdot 10^{-3}$	159,1	107,9
5	4,0	6,0	35642	$2,65 \cdot 10^{-3}$	83,5	$6228 \cdot 10^{-7}$	29414	46497	$20,10 \cdot 10^{-3}$	$17,45 \cdot 10^{-3}$	168,6	117,4
6	5,0	5,0	46740	$5,87 \cdot 10^{-3}$	85,9	$13795 \cdot 10^{-7}$	32945	59530	$25,95 \cdot 10^{-3}$	$20,08 \cdot 10^{-3}$	164,1	112,9

Serien abweichen, in ihren Aenderungen jedoch miteinander parallel gehen.

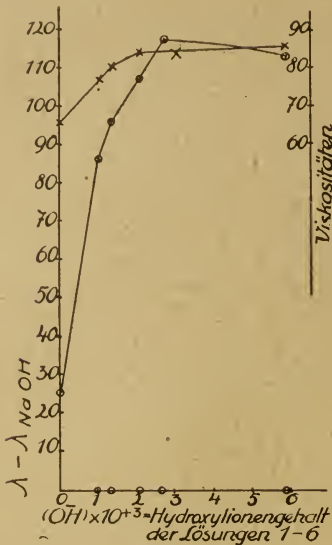


Fig. 3

4. Bei gleicher Bindung von Hydroxylionen sind Leitfähigkeiten und Ausflußzeiten einander umgekehrt proportional. Betrachten wir letztere als Maßstab der Hydratation kolloider Teilchen, so müssen wir das erwähnte Verhältnis auf die Leitfähigkeit des organischen Komplexes und seine Hydratation beziehen.

C. Hefesaftprotein aus untergäriger Hefe Berlin wurde im „frischgefällten“ Zustande in

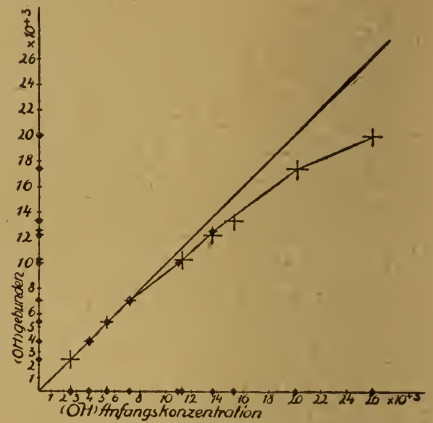


Fig. 4

alkalische Lösung gebracht. 100 ccm enthielten 8 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH (Leitfähigkeitswasser). 5 ccm enthielten 0,009527 g N. An dieser Lösung L_9 wurde der Einfluß der Verdünnung auf die (OH^-) -Konzentrationen der Lösungen untersucht (Tabelle III).

10 ccm L_9 wurden mit $\frac{1}{10}$ n HCl (5 ccm) bis zur Opaleszenz versetzt: Lösung L_9' .

10 ccm L_9 wurden mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ n NaOH versetzt: Lösung L_9'' .

Tabelle III.

Verdünnung der Stammlösungen (Leitfähigkeitswasser)	Daten der elektrometrischen Bestimmung mit Hilfe der Gaskette	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$ ($= \frac{k_w}{[\text{H}^+]}$)	k_w	$[\text{OH}^-]$ berechnet auf Grund der Verdünnung
$L_9 \frac{1}{1}$	1000 Ohm 20°	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$0,76 \cdot 10^{-14}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$
" $\frac{1}{2}$	990 " 19°	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$0,70 \cdot 10^{-14}$	$3,58 \cdot 10^{-5}$
" $\frac{1}{4}$	980 " 20°	$2,18 \cdot 10^{-10}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$	} $0,76 \cdot 10^{-14}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
" $\frac{1}{8}$	910 " 20°	$27,80 \cdot 10^{-10}$	$0,273 \cdot 10^{-5}$		$0,89 \cdot 10^{-5}$
$L_9' \frac{1}{1}$	860 Ohm 23°	$2,06 \cdot 10^{-8}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$	} $0,94 \cdot 10^{-14}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$
" $\frac{1}{2}$	837 " 23°	$4,71 \cdot 10^{-8}$	$(1,99 \cdot 10^{-7})$		$2,28 \cdot 10^{-7}$
" $\frac{1}{4}$	825 " 23°	$7,24 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$		$1,14 \cdot 10^{-7}$
" $\frac{1}{8}$	778 " 23°	$39,40 \cdot 10^{-8}$	$0,238 \cdot 10^{-7}$		$0,57 \cdot 10^{-7}$
$L_9'' \frac{1}{1}$	1105 Ohm 21°	$2,43 \cdot 10^{-12}$	$3,53 \cdot 10^{-8}$	} $0,86 \cdot 10^{-14}$	$3,53 \cdot 10^{-8}$
" $\frac{1}{2}$	1093 " 21°	$3,75 \cdot 10^{-12}$	$2,29 \cdot 10^{-8}$		$1,76 \cdot 10^{-8}$
" $\frac{1}{4}$	1070 " 21°	$8,63 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$		$0,88 \cdot 10^{-8}$
" $\frac{1}{8}$	1035 " 23°	$38,0 \cdot 10^{-12}$	$0,247 \cdot 10^{-8}$		$0,44 \cdot 10^{-8}$

Die Versuchsserien ergeben, daß von einer bedeutenden hydrolytischen Dissoziation der Hefesaftprotein-Natrium-Verbindung keine Rede sein kann. Wenn auch die gefundenen (OH^-) -Werte bei Verdünnungen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ (mit Aus-

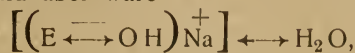
nahme des in Klammern gesetzten Wertes bei L_9' Verdünnung $\frac{1}{2}$) etwas größer als die berechneten sind, so kehrt sich dieses Verhältnis bei $\frac{1}{8}$ Verdünnung in der ganzen Versuchsreihe um!

4. Bei einer Interpretation der oben unter 3. gegebenen experimentellen Resultate wollen wir uns ausschließlich von dispersionschemischen Gesichtspunkten führen lassen. Daß die Lösung des Proteins in Alkali in Wirklichkeit ein Dispersionsvorgang ist, erkennen wir einmal an der Erscheinung der Peptisation des getrockneten Produktes durch Alkali, dann aber auch an der verfeinerten Form der Peptisation, als welche wir die Auflösung des im isoelektrischen Zustande ausgefällten Proteins aufzufassen haben.

Gehen wir vom isoelektrischen Zustand aus und bringen wir das Protein durch Zusätze steigender Natronlaugemengen zur Lösung. Den Charakter des letzteren zugrunde liegenden kolloidchemischen Vorganges bringen die linearen Abhängigkeiten der äquivalenten Leitfähigkeitswerte von den gebundenen $(\text{OH})^-$ -Ionenquanten zum Ausdruck. Mit ihnen läuft die Hydratisierung wenn auch nicht parallel, so doch im gewissen Sinne gleichartig, obgleich mit verschiedenen Richtungskoeffizienten. Auch erreichen ja beide zusammen das Gebiet des Maximums (Fig. 1 und 2).

Halten wir uns im Bilde an das einzelne ausgeflockte grobe Eiweißteilchen, dessen Korngröße je nach der Art und den Bedingungen der Ausflockung Unterschiede aufweisen wird. Eine bestimmte kleine Laugemenge wirkt aufladend auf das Teilchen, und zwar im Sinne einer Adsorptionsaufladung, wodurch ein Komplex herbeigeführt wird, dem wir das Sinnbild $(\text{E} \longleftrightarrow \text{OH})^+ \text{Na}$ geben wollen. Das Teilchen ist, um anschaulich zu bleiben, von einer negativ-elektrischen Schicht unmittelbar bedeckt, die ihrerseits von einer positiv geladenen umgeben wird (Doppelschicht). Gleichzeitig erfolgt die Zerfällung des Teilchens, indem der aufladende Elektrolyt seine Adsorptionsaffinitäten der Oberfläche des Dispersoides entnimmt. Eine gegebene NaOH-Menge wird aber keineswegs stets die gleichgroße Oberfläche umhüllen müssen und die Erhöhung des Dispersitätsgrades wird sich nach der Beschaffenheit der ausgeflockten Eiweißteilchen (als Ausgangszustand) richten. Minimale Unterschiede in letzterer können bereits gewichtige Folgen in der Verteilung nach sich ziehen. Je nach der Größe der aufgeladenen Oberfläche aber werden sich die weiteren Vorgänge richten. Zunächst die Hydratisierung der aufgeladenen Teilchen. Letztere verbinden

sich im Gegensatz zu den elektrisch neutralen ausgeflockten Massen, mit Wasser. Das Hydrat entsteht somit unter dem Schutz der Aufladung, und dieses Schutzhydrat wird so beschaffen sein, daß eine Wasserhülle den Kernkomplex umgibt, so daß die äußere positiv geladene Hülle von letzterem umhüllt erscheint. Das Formelbild aber wäre



wo die Doppelpfeile stets Adsorptionsaffinitäten verdolmetschen.

Das Maß der Hydratation richtet sich nach der relativen Größe der elektrischen Aufladung im Vergleich zur Oberflächengröße. Ladet eine gegebene Natronlaugemenge verschieden große Oberflächen auf, so wird die Hydratation um so größer sein, je geringer das Verhältnis $(\text{OH})^-$: Oberfläche ist, denn die Aufladung wird hier erst durch die Hydratbildung stabil. Die auffallend hohen Äquivalentleitfähigkeiten werden von den Komplexen $(\text{E} \longleftrightarrow \text{OH})$ hervorgebracht: Diese sind nicht Ionen im Sinne jener der verdünnten Lösungen, die selbst Ladungen hervorbringen, sondern „Pseudoionen“ im Hardy'schen Sinne. Ich würde jedoch die Bezeichnung Heteroion vorschlagen, mit Rücksicht darauf, daß sie ihre Ladung fremden Elektrolyten verdanken. Vermehrte Laugebindung verstärkt die Oberflächenentfaltung, wobei die Leitfähigkeitszahlen in ihrer Veränderung mit der Bindung vom Ver-

hältnis $\frac{(\text{OH})^- \text{ gebunden}}{\text{Oberflächenvermehrung}}$ abhängig sein müssen. Offenbar sind hier folgende Möglichkeiten denkbar, und zwar je nach der individuellen Beschaffenheit und Art des Proteins:

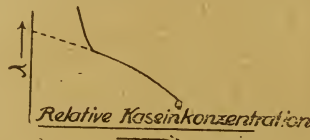
a) Der Dispersitätsgrad nimmt mit der Bindung rasch zu. Die elektrische Ladung der gebundenen $(\text{OH})^-$ -Gruppen verteilt sich in diesem Falle auf große Oberflächen, welcher Umstand geringe Leitfähigkeiten der Heteroionen und eine starke Hydratation nach sich ziehen wird. Die λ -Kurven verlaufen parabolisch.

b) Der Dispersitätsgrad nimmt langsam (im ganz extremen Fall gar nicht mehr) zu. Hier ist $(\text{OH})^-$ geb./Oberfläche groß, und die Folge wird offenbar das Auftreten großer λ -Werte und geringerer Hydratationen sein. Die Kurven verlaufen steil, ev. hyperbolisch.

c) Zwischen diesen Extremen werden sich Kurvengänge ergeben, die in der Mitte zu stehen kommen und einen angenähert linearen Gang

aufweisen, welcher Fall offenbar auch für das Hefeprotein zutrifft. Aus einem Vergleich zwischen Serien a und b (Tabelle II) ergibt sich die Erscheinung, daß bei gleichen gebundenen (OH) -Mengen hohen Ausflußzeiten geringe λ -Werte und umgekehrt entsprechen.

Betrachten wir die Kurven von Pauli und Matula¹⁵⁾, so finden wir in ihren Kurven, die zwar die Abhängigkeit der λ -Werte von den relativen Kaseinkonzentrationen vorstellen, deren Gestalt aber durch Bezug von λ auf (OH) geb. nicht wesentlich verändert werden dürfte, beide extreme Kurventypen vertreten. Bei großen gebundenen Natronlaugemengen (hohe relative Konzentrationen an Kasein) tritt das parabolische Bild hervor; bei geringen Kaseinmengen hingegen das hyperbolische. So lange die ganze Lauge in Bindung tritt, vermehrt sich der Dispersitätsgrad erheblich (Fall a); von einem gewissen Verhältnis Protein : NaOH angefangen erfolgt sodann starke Aufladung und sehr schwache Dispersitätszunahme (Fall b). Die Kurven werden somit einen Wendepunkt haben, wo der parabolische Verlauf vom hyperbolischen verdrängt wird:



Offenbar würde der hyperbolische Ast auch beim Hefeprotein auftreten, wenn hier nicht frühzeitig andere Einflüsse sich Geltung verschaffen würden, denen gegenüber das Kasein widerstandsfähiger ist. Oberhalb einer bestimmten Alkalität erfolgt nämlich der Rückgang der Leitfähigkeitszahlen, der die Viskosität allerdings nicht sogleich Folge leistet, indem sie am erreichten Maximum zunächst festhält. Hier, in diesen Intervallen scheinen neue Phänomene aufzutreten, die auf eine beginnende Aufspaltung des Proteins hindeuten, die vielleicht über eine kolloidchemische Zerteilung hinausgeht. Da Aminostickstoffzunahme nicht nachweisbar war, so stehen wir hier noch nicht erklärbaren Erscheinungen gegenüber, die erst der Aufdeckung harren. Wie die vorhergehende Abhandlung ergab, ist hier der Wendepunkt auch im Adsorptionsverlauf aufzufinden, was allerdings auch nur eine Dehydratisierung bedeuten kann.

Wir berühren hiermit nochmals das Problem der Adsorbierbarkeit des Proteins aus Hefesaft in Abhängigkeit von der Alkalität der Lösung.

Wie die Tabelle IIIb der vorhergehenden Abhandlung anzeigt, besitzt die Adsorptionsfähigkeit des Proteins bei Wasserstoffkonzentrationen der Lösung zwischen 10^{-7} und $5 \cdot 10^{-11}$ ein Maximum, entsprechend $[\text{H}^+] = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-10}$. Der maximalen Hydratation, die sich durch das Auftreten des Viskositätsmaximums und der höchsten Leitfähigkeitswerte äußert, entspricht, wie dies bereits in der erwähnten Mitteilung dargetan wurde, das Minimum der Adsorbierbarkeit durch Tierkohle. Dieser Zustand der maximalen Hydratation wird ungefähr

zwischen $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ und 10^{-12} (Tab. II a u. b, Fig. 3) erreicht. Wie aber erklärt sich der Adsorptionsanstieg zwischen 10^{-7} und etwa 10^{-10} ? Eine andere Erklärungsmöglichkeit steht kaum zu Gebote, als die Annahme, daß sich die optimale Adsorption als der Schnittpunkt zweier antagonistischer Wirkungen ergibt, deren eine die Adsorptionsförderung durch die eintretende Dispersitätserhöhung ist, während die andere in einer Herabsetzung der Adsorbierbarkeit durch die zunehmende Hydratisierung besteht. Zwischen 10^{-7} und 10^{-10} trägt ersterer Einfluß den Sieg davon, wogegen über 10^{-10} die hohe Hydratation die Adsorption herabsetzt. In der Tat stellt sich ab 10^{-10} ein Adsorptionsabfall ein.

Ebensowenig wie zur Erklärung der Fermentwirkung und ihrer Optima kommen wir beim Studium der Adsorptionsercheinungen mit der Ionentheorie aus, ohne dispersionschemische Vorstellungen zu Hilfe zu nehmen. Hier, bei der Fermenttätigkeit, tritt das Fermentkolloid selber als Adsorbens auf, indem es Adsorptionsaffinitäten entsendet, an die das Substrat gebunden wird. In den bereits erwähnten Arbeiten über die Fermentwirkung wurde das Wesen des Optimums erörtert, und zwar gleichfalls als Resultierende zweier Gegenwirkungen, deren eine auch hier die Erhöhung des Dispersitätsgrades durch Aufladung mit (OH) -Ionen ist, während die Gegenwirkung von einer Hemmung der Adsorptionswirkung auf das Substrat getragen wird. Auch hier bei der aktiven Form der Adsorption dürfte hauptsächlich die Hydratation der Fermentkolloidteilchen die Hemmwirkung entfalten, genau so wie bei der passiven Adsorption. Mit einem Worte, als biologisch wirksame Hauptbestandteile der peptolytischen und tryptischen Fermentsysteme sind Kolloide anzusprechen, die im Zustande der Heteroionen sind, demzufolge Hydroxylionen in potentieller Form tragen

¹⁵⁾ W. Pauli u. J. Matula, Biochem. Zeitschr. 99, 231 (1919).

und deren Wirkung durch weitgehende Hydratation und Adsorptionshemmung nicht beeinträchtigt wird. Offenbar trifft auch der Organismus durch geeignete Azidität des Milieus das geeignete Maß der Hydratation.

Mit der oben entwickelten Auffassung der von Pauli und Matula aufgestellten Kaseinkurven im Einklange steht die Erscheinung, daß die Kaseinadsorption durch Kohle gleich vom Neutralpunkt angefangen eine zunehmende Verminderung erfährt, als Zeichen hoher Hydratation, die hier mit der Natronlaugezugabe gleich einsetzt.

Selbstverständlich ergeben sich Beziehungen zwischen dem hier aufgestellten Begriff der Heteroionen und den Mizellen Duclaux' und Nägeli's bzw. den Zsigmondy'schen Gallertstrukturen, und zwar werden es die gleichen sein, die auch zwischen grobdispersen und feindispersen Systemen bestehen. Die Fremdaufladung ist für

beide Strukturen bezeichnend, aber ein Unterschied dürfte nur in der Haftfestigkeit des aufladenden Ions liegen, die bei unseren Heteroionen größer ist, weil die Hydrathülle den Kern schützend umgibt. In grob heterogenen Systemen nach Art der Metalloxyd- bzw. Zinnsäuresuspensionen werden sich die an die unmittelbare Umgebung der Teilchen gebundenen Wasserstoffionen nach Maßgabe ihrer Berührung mit der Platinelektrode aktiv äußern können¹⁶⁾ und je nach ihrer Schwankungen in der Azidität zur Schau tragen. Ich kann die Angaben Zsigmondy's nach eigenen Erfahrungen bei Eisenoxydsolen vollends bestätigen. Im Gegensatz zu Eiweißsolen ist hier die Aufladung locker. Wir können zusammenfassend behaupten: Das Heteroion ist die verfeinerte Form der Mizelle, beide aber stellen abgestufte Formen von Kolloidgebilden dar, deren speziell biologische Bedeutung uns noch weiterhin beschäftigen wird.

¹⁶⁾ R. Zsigmondy, Koll.-Zeitschr. 26, 68 (1920).

Ueber die Möglichkeit des Ersatzes der Seife durch anorganische Kolloide.

(Eingegangen am 23. März 1920.)

Von G. Weißenberger (Pitten, Nied.-Oest., Sonnwendhof).

(Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

Der während des Krieges eingetretene Rohstoffmangel legte frühzeitig den Gedanken nahe, nach Ersatzstoffen für die Seife zu suchen, um den Bedarf einigermaßen befriedigen zu können.

Die Reinigungswirkungen der Seife lassen sich in drei Gruppen von Erscheinungen erschöpfend zusammenfassen. Die ersten sind kolloider Natur, also nur von den physikalischen Eigenschaften des Materials abhängig. Die zweite Gruppe beruht auf dem chemischen Verhalten der Seife, schließlich treten noch die Scheuerwirkungen hinzu. Von diesen drei Gruppen von Erscheinungen ist die dritte am leichtesten reproduzierbar, da sie nicht an ein bestimmtes Material gebunden erscheint. Das Reiben der Gewebeteile aneinander, die Bewegung der Hände, fördern ganz unabhängig von der Zusammensetzung der Seife den Reinigungsvorgang, der Zusatz körniger Stoffe mit rauher Oberfläche (z. B. Bimssteinpulver) verursacht eine mechanische Entfernung von Schmutzteilen.

Von größerer Bedeutung für die Reinigungswirkung der Seife ist ihr chemisches Verhalten. Durch hydrolytische Abspaltung in verdünnter

wässriger Lösung entsteht freies Alkali neben Komplexverbindungen zwischen den Alkalisalzen der Fettsäuren und den freien Fettsäuren. Während den letzteren keine unmittelbaren chemischen Wirkungen zukommen, vermag die Alkalilösung verseifend auf die Fetteile des Schmutzes zu wirken und dadurch dessen Zusammenhang mit der Unterlage zu lockern. Auch diese Erscheinung läßt sich unabhängig vom Material der Seife reproduzieren, indem man andere alkalische oder alkaliabspaltende Stoffe heranzieht, doch ist sie, in gleichem Maße wie bei der Seife hervorgerufen, für sich ebenso wie die Scheuerwirkung nicht hinreichend, um die Gesamteigenschaften der Seife zu ersetzen.

Wesentlich für die spezifischen Wirkungen der Seife ist der kolloide Charakter des Materials. Die Alkalisalze der Fettsäuren und die Doppelverbindungen, welche bei der hydrolytischen Abspaltung entstehen, stellen Emulsoide dar. Sie vermögen in verdünnter wässriger Lösung Fett zu emulgieren und dabei die Schmutzteile von der Unterlage abzuheben. Außerdem besitzen sie infolge ihrer starken Sorptionskraft

die Fähigkeit, kleine Substanzteilchen zu umhüllen und dadurch von der Unterlage abzu- drängen. Die fettsauren Alkalien erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers, ihre Lösungen vermögen daher leicht zu benetzen und in die kleinsten Hohl- und Zwischenräume der Unterlage einzudringen. Schließlich wird durch das allen Emulsoiden eigene und bei den fettsauren Alkalien besonders ausgeprägte Schäumen das Fortschaffen der losgelösten Schmutzteilchen durch das Spülwasser erleichtert.

Als charakteristisch für den speziellen kolloiden Zustand der Seife ist der Effekt anzusehen, den W. Spring¹⁾ an Lösungen von fettsauren Alkalien gefunden hat. Ruß wird durch Extraktion von Fett befreit, worauf er sich in Wasser verteilen läßt. Beim Filtrieren dieser Suspension bleiben die feinen Kohlenstoffteilchen an den Fasern des Filterpapiers hängen, wiewohl sie mit Rücksicht auf ihre Teilchengröße ungehindert passieren könnten, sie werden sorbiert. Löst man jedoch in der Rußsuspension Alkalisalze der Fettsäuren auf und versucht die Filtration abermals, so geht der Ruß nunmehr durch das Filter, ohne aufgehalten zu werden. Die Seifenteilchen sorbieren kräftiger als die Papierfasern, umhüllen die Kohlenstoffteilchen und stoßen sie von den Fasern ab. Noch deutlicher tritt dies durch die Umkehrung des Versuches hervor. Wendet man das mit Ruß belegte Filterpapier, so daß im Trichter die schwarze Seite nach außen liegt und gießt reines Wasser auf, so wird der Ruß nicht abgespült und das Wasser läuft klar ab; er haftet fest. Bringt man hingegen Seifenlösung auf das Filter, lösen sich die Kohlenstoffteilchen ab und das Filtrat wird trübe.

Den Springeffekt zeigen auch andere Emulsioide, wie die Alkalisalze der Harzsäuren, vornehmlich der Abietin- und der Pimarsäure, ferner die Alkalisalze der Naphthensäuren. Alle diese Stoffe werden bekanntlich zur Streckung der Seife benützt, ihrer Verwendung als Ersatzmittel stehen aber nicht nur die geringe verfügbare Menge und die schwierige Beschaffbarkeit, sondern auch verschiedene chemische Eigenschaften, z. B. die starke Hygroskopizität bei den Harzsäuren, entgegen.

Die kolloiden Eigenschaften der Seife und einiger anderer ähnlicher Emulsioide sind nicht von der chemischen Natur des Stoffes abhängig, wiewohl nicht zu übersehen ist, daß solche Eigenschaften vornehmlich bei organischen, hoch-

molekular zusammengesetzten Körpern anzu- treffen sind. Prinzipiell besteht aber kein Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalischer Beschaffenheit und man kann voraussehen, daß sich auch andere Stoffe durch geeignete Variation der kolloidchemischen Faktoren in einen ähnlichen physikalischen Zustand bringen lassen.

Vom Standpunkte der Wirtschaftlichkeit ist in erster Linie an anorganische Körper zu denken, und zwar an solche, welche in der Natur möglichst weit vorgebildet vorkommen, deren weitere kolloidchemische Behandlung also geringe Kosten verursachen würde. Dabei muß zwar von vornherein eine angenehme Eigenschaft der Seife aufgegeben werden, welche mit der Natur des Seifenkolloids als echtes Emulsoid zusammenhängt, nämlich das Schäumen. Unter den anorganischen, technisch in Frage kommenden Kolloiden gibt es keine echten Emulsioide, sondern nur Pseudoemulsioide, solvatisierte Suspensoide. Dieser Mangel könnte jedoch hingenommen werden, da das Schäumen des Seifenkolloids nicht wesentlich für das Zustandekommen der Reinigungswirkung ist.

Anorganische Kolloide sind bisher praktisch und für sich allein in den Kulturländern noch nicht zum Waschen verwendet worden. Man kennt zwar Mineralien, die den Allophanoiden zuzuzählen sind und als Seifenerden oder Seifensteine bezeichnet werden. Der Name kommt jedoch einerseits daher, daß man das Material als Füllstoff für Seifen verwendet hat, anderseits davon, weil die betreffenden Erden, mit Wasser benetzt, weich und schmierig werden. Eine direkte Anwendung des Materials als Ersatz für Seife läßt sich nicht feststellen. Hingegen ist in der Literatur die Angabe enthalten²⁾, daß die Araber ein Mineral, welches unter den Eingeborenen den Namen Tfol führt, zum Waschen ihrer Burnusse benützen. Nach den Angaben von Lahache wird von diesem Mineral in Algerien und Tunesien ein ausge- dehnter Gebrauch gemacht. Der Tfol findet sich auf allen Märkten der Eingeborenen und stellt eine wachsartige Substanz von fettigem Griff dar. Lagerstätten davon sollen sich in den algerischen Verwaltungsgebieten finden, speziell führt Lahache eine bei Sidi-Khaled an, von welcher die Bewohner der Ufer des Oued-Djedi und einiger Oasen von Ziban ihren Bedarf decken. Die Farbe des Tfol schwankt zwischen rot, grau und alabasterweiß, seine Zusammen-

¹⁾ W. Spring, Koll.-Zeitschr. 4 (1909); 6 (1910).

²⁾ A. Lahache, Journ. de Pharm. et de Chim. 7, 57 (1898).

setzung ist nach L a h a c h e nicht immer gleich. Er besteht im Wesentlichen aus Alkali- und Erdmetallsilikaten, Kalziumkarbonat, freier gelatinöser Kieselsäure, Ton, geringen Mengen von Sulfaten und Chloriden der Alkali- und Erdalkalielemente und ganz kleinen Mengen von Alkalikarbonat. L a h a c h e meint nun, daß man diesen kleinen Mengen von Alkalikarbonat nicht die Reinigungswirkungen zuschreiben kann, welche die arabischen Eingeborenen an dem Steine entdeckt haben. Das Material wirkt vielmehr wie aufsaugend beim Waschprozeß.

Nach den Versuchen von L a h a c h e reichen 20 g des feingepulverten Minerals hin, um 100 g schweres Teeröl aufzusaugen, unabhängig von der Dichte des letzteren. Die Hinzufügung von Wasser in allen Verhältnissen zu dieser Mischung bewirkt in keinem Fall die Abscheidung des Oeles. Man erhält vielmehr durch Schütteln eine Emulsion, die das Glas nicht benetzt und in welcher man mit Hilfe des Mikroskops die für Emulsionen charakteristische Zerteilung der Oeltröpfchen wahrnehmen kann. Die Größe der Tröpfchen schwankt zwischen der Größe eines Reisstärke- und eines Getreidestärkekornes. L a h a c h e schlägt auf Grund dieses Befundes vor, schwere Teeröle zunächst mit Hilfe des Tfol in eine Paste überzuführen. Diese Paste ist leichter zu behandeln, wenn man das Pulver des Minerals vor der Zugabe des Oeles mit dem gleichen Gewicht an Wasser befeuchtet. Man erhält so ein sehr stabiles Produkt in Form einer braunen Paste, cremeartig, vollkommen homogen und von halbflüssiger Konsistenz. Diese Paste gibt beim Hinzufügen von Wasser und Schütteln eine vollkommene Emulsion und damit eine antiseptische Flüssigkeit von beliebigem Titer, die zweckmäßig zur Besprengung des Fußbodens, zur Desinfektion von Latrinen, zum Aufwaschen in den Räumen öffentlicher Bauten, wie Schulen, Kasernen, Spitäler usw. verwendet werden kann. L a h a c h e glaubt nicht, daß bei der neutralen Natur der Bestandteile des Tfol eine Verminderung des antiseptischen Wertes des Teeröls befürchtet werden muß. Wenn der Tfol in der angegebenen Weise Verwendung finden könnte, würden dem französischen Staat bei dem geringen Handelswert des Minerals bedeutende Ersparnisse erwachsen, usw.

Hier ist zweifellos die Möglichkeit der Verwendung eines anorganischen Dispersoids als Ersatz für Seife dargetan. Das Material wirkt, wie L a h a c h e richtig vermutet, nicht chemisch durch seinen geringen Gehalt an Alkalikarbonat,

sondern physikalisch durch den Gehalt an gelatinöser Kieselsäure. Wahrscheinlich ist nicht nur Kieselsäure, sondern auch Tonerde in kolloidem Zustand vorhanden und diese beiden Substanzen geben infolge ihres speziellen dispersen Zustandes dem sonst spröden und harten Mineral seine merkwürdigen Eigenschaften. An dem Material ist ein der Wirkung der Seife vollständig gleichkommendes Emulsionsvermögen zu konstatieren. Die Teeröle vermag man sonst nur mit Hilfe von Seife in einen mit Wasser emulgierbaren Zustand zu bringen, der Tfol ist also in diesem Fall ein vollwertiger Ersatz für Seife. Eine Beeinträchtigung der antiseptischen Wirkung des sorbierten Teeröls kann nicht in Frage kommen.

Wirkungen solcher oder auch nur ähnlicher Art sind bisher an Mineralien nicht festgestellt worden. Es war nun von wesentlicher Bedeutung, zu untersuchen, ob sich nicht im Gebiet der Mittelmächte Lagerstätten von ähnlichem Material oder doch von Stoffen finden ließen, die durch einfache Behandlung in einen ähnlich dispersen Zustand übergeführt werden könnten. Unter den in der Natur verbreiteten anorganischen Dispersoiden, deren Dispersitätsgrad genügend hoch sein konnte, boten sich in erster Linie die Tone zur Untersuchung dar. Die anderen dispersen Mineralien, welche mehr oder minder ausgeprägte kolloide Eigenschaften besitzen, weisen, soweit sie technisch in Frage kommen könnten, den Mangel der geeigneten Wasserbindung auf. Die Tone vermögen zu quellen. Zwar ist die Quellung nur gering, doch kommen diese dispersen Systeme, bei denen das Verhältnis von Wasser zu fester Substanz schon im Naturzustand bei 1:2 liegen kann, den solvatisierten Suspensoiden, deren Wassergehalt unter Aufrechterhaltung der stichfesten Konsistenz bis über 80 Proz. steigen kann, noch immer am nächsten. Außerdem bestand die Absicht, zu versuchen, die Quellfähigkeit durch mechanische und chemische Eingriffe entsprechend zu erhöhen.

Durch die gütige Unterstützung des Herrn Dozenten Dr. Roman Grengg war es möglich, eine Auswahl von Tonvorkommen aus dem Gebiete der damals bestandenen österreichisch-ungarischen Monarchie in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Das Bestreben ging zunächst dahin, die Wasserbindungsfähigkeit der Tone festzustellen und dann zu versuchen, sie durch verschiedene Mittel zu steigern, denn auf diesem Wege mußten sich am ehesten ähnliche Eigenschaften hervorrufen lassen, wie sie bei

den Kolloiden der Formart flüssig-flüssig angetroffen werden. Die Tone wurden in Wasser verteilt, von den Verunreinigungen durch Sedimentation befreit und nachher durch mehrere Tage quellen gelassen. Durch geeignete Auswahl der Muster war gesorgt, daß möglichst charakteristisches und gleichmäßiges Material zur Untersuchung gelangte. Bei den meisten Tönen hatte sich während der Versuchszeit das darüberstehende Wasser geklärt und konnte abgegossen werden, wo dies nicht der Fall war, wurde das Wasser durch Eindampfen am Wasserbad hinreichend entfernt. Die feuchte Masse wurde auf Tontellern abgepreßt, bis sie nicht mehr an der Hand kleben blieb und dann auf trockenen Porzellanschalen in eine Glasglocke ge-

bracht, in welcher die Luft bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt war. In dieser Atmosphäre blieben die Proben etwa 2—3 Tage liegen, worauf sie zur Wasserbestimmung herangezogen wurden. Durch Vorversuche konnte man sich überzeugen, daß in dieser Zeit tatsächlich Gleichgewicht eingetreten war, da die Analysenresultate nach 24 Stunden und nach 14 Tagen bei demselben Versuchsmaterial nur innerhalb mäßiger Grenzen schwankten. Die angegebene Versuchsanordnung gestattete, die Werte der Quellung in Wasser mit hinreichender Genauigkeit und unter stets reproduzierbaren Bedingungen zu bestimmen. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Vertikalreihe einige dieser Werte:

Fundort des Tones	Bearbeitungsart		
	roh	mech.	chem.
Karlsburg, Siebenbürgen	32,24	37,48	38,18
Klausenburg, „ (Seifenerde)	28,16	34,80	35,00
Kronstadt (?), „ „	32,80	35,15	36,17
?, „ (Walkerde)	27,74	29,09	30,67
Pistyan, Ungarn	13,44	17,30	18,17
Kaaden, Böhmen	18,19	22,26	23,42
Saaz, „	24,95	26,83	26,86
Groß-Lippen, Böhmen	20,43	25,39	26,75
Opotschna, „	14,68	16,92	21,71
Tuchorschitz, „	16,91	21,65	24,33
Eger, „	12,26	14,37	15,80
Znaim, „ (Kaolin)	8,20	8,42	9,09
Steinfeld, Nied.-Oesterreich	14,02	24,61	28,08
Tiefenfucha, „	16,11	19,72	22,54
Baden, „ (Tegel)	10,39	19,11	24,95
Hinterer Gosauer, Ob.-Oesterreich (Gletscherkreide)	17,07	22,74	25,24
Hirt, Kärnten (Diluvialer Lehm)	21,68	24,88	26,20

Das Ergebnis der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Wasseraufnahme der Tone bei der Quellung nur geringfügig ist. Sie schwankt zwischen 8 Proz. bei sehr reinen Tönen (Kaolin) bis etwa 33 Proz. bei den Seifenerden. Die Bindung des Wassers ist nicht kräftig, denn schon kurze Zeit nach der Entnahme aus der Glocke trocknen die Tone ein. Außerdem fehlt der charakteristische Uebergang von der festen Substanz in eine weiche plastische Masse, bzw. der umgekehrte Vorgang, wie er bei solvatisierten Suspensoiden in Erscheinung tritt, das rasche Ansteigen der Viskositätskurve. Es fehlen dementsprechend auch die kolloiden Eigenschaften, die bei starker Hydratation eintreten, der Springeffekt ist nicht nachweisbar.

W. Spring benützte zur Herstellung der Testsuspension Kienruß, der durch langes Waschen in Alkohol, Aether, Benzol und schließ-

lich in Benzoldämpfen gereinigt worden war. Die gleiche Dispersion läßt sich einfacher erhalten, indem man Luft, die in einer Waschflasche mittelst auf Watte verteiltem Benzol karburiert worden ist, aus einem Spaltbrenner gegen den Boden einer mit Kühlwasser gefüllten Porzellanschale brennen läßt. Der feine Ruß wird gesammelt, im Extraktionsapparat 24 Stunden mit Chloroform behandelt und in eine Glasflasche gebracht, welche groben, chemisch gereinigten Quarzsand und destilliertes Wasser enthält. Die Flasche wird geschüttelt. Dabei verteilt sich der Kohlenstoff sehr vollkommen in Wasser und bildet eine stabile Suspension, die für Sorptionsversuche geeignet ist.

Keiner der geprüften natürlichen Tone ergab eine Abdrängung der Kohlenstoffteilchen von den Filterfasern. Quellende natürliche Tone haben also nicht die sorptive Kraft, Schmutz-

teilchen von Fasern durch Umhüllung zu entfernen.

Es wurde nun versucht, durch mechanische Vergrößerung des Dispersitätsgrades die Quellungsfähigkeit zu heben. Die verschiedenen Tonproben wurden in einer elektrisch betriebenen Achatmühle unter Wasser 48 Stunden vermahlen und nachher geschlemmt. Auf diese Weise konnten von den meisten Tonproben Suspensionen erhalten werden, die sich im Zeitraum von 8—14 Tagen nicht mehr freiwillig zerlegten. Die Flüssigkeiten wurden eingedampft und wie oben behandelt. Beim Eindampfen war keine regelmäßige Viskositätszunahme zu konstatieren, vielmehr setzte sich nach und nach Schlamm am Boden der Schale ab und die darüber stehende trübe Flüssigkeit zeigte ungefähr die Beweglichkeit des Wassers. Die erhaltenen Resultate sind in der zweiten Vertikalreihe der obigen Tabelle wiedergegeben.

Die durch mechanische Zerteilung erzielbare Zunahme der Wasseranlagerung an die festen Teilchen der Suspension ist gering, sie beträgt bei den untersuchten Proben 0,2—10,6 Proz. Die größte Gesamtwasserbindung erreichte ein grauer, schmieriger Ton von Karlsburg in Siebenbürgen, der nach erfolgter Behandlung eine Hydratation von 37,5 Proz. aufwies. Die Trübungen zeigten sich, wie vorauszusehen war, als zu wenig hydratisiert, um den Springeffekt zu ergeben. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Tone auch in mechanisch zerkleinertem Zustande nicht imstande sind, ähnliche Sorptionswirkungen wie die fettsauren Alkalien auszuüben. Auf ein von den anderen Proben etwas abweichendes Verhalten des Tones von Karlsburg soll später noch zurückgekommen werden.

Eine dritte Versuchsreihe war der Prüfung der Frage gewidmet, ob sich auf chemischem Wege durch einfache Mittel eine hinreichende Auflockerung des Teilchenverbandes und damit in Verbindung eine stärkere Wasseranlagerung an die Tonteilchen erreichen ließe. Um die Versuchsergebnisse durchsichtig zu gestalten, wurden als Träger der H-Ionen Essigsäure, als Träger der OH-Ionen Ammoniak gewählt. Diese beiden Stoffe waren leicht wieder aus der Lösung zu entfernen und die Bildung koagulierender Salze brauchte nicht befürchtet zu werden. Das aus der vorhergehenden Versuchsreihe gewonnene Material wurde in der 15fachen Gewichtsmenge $\frac{n}{10}$ Essigsäure zu einem Brei verrührt und 24 Stunden stehen gelassen. Darauf ließ man die Masse am Wasserbad, eventuell wiederholt

nach mehrmaligem Wasserzusatz, solange eindampfen, bis der Geruch von Essigsäure vollständig verschwunden war. Die Substanz wurde nun in die 15fache Menge $\frac{n}{10}$ Ammoniaklösung

eingerührt, 24 Stunden sich selbst überlassen und am Wasserbad behandelt, bis kein Ammoniak mehr nachweisbar war. Dann folgte die Wasserdampflagerung in der Glasglocke wie bei den vorhergehenden Versuchsreihen. Die Ergebnisse sind in der dritten Vertikalreihe der Tabelle enthalten.

Die Anätzung hatte bei einigen Tönen eine nicht unbeträchtliche weitere Zerlegung der suspendierten Teilchen zur Folge, was sich sogleich daraus zu erkennen gab, daß nunmehr auch bei längerer Aufbewahrung eine freiwillige Zerlegung der Suspensionen nicht mehr eintrat. Sie hielten sich mitunter viele Wochen lang vollkommen unverändert oder ließen erst dann eine klare überlagernde Wasserschicht erkennen. Selbst ein ziemlich grobdisperser Ton vom Steinfeld bei Wien konnte auf diese Weise in Suspension gebracht werden. Vollkommen stabil war jedoch keine der untersuchten Suspensionen. Beim Eindampfen zeigte sich wieder der sprunghafte Uebergang von der Flüssigkeit zum festen Körper, wie er oben beschrieben ist. Schon daran ließ sich erkennen, daß der Zweck der Behandlung, eine ausreichende Hydratation zu erzielen, nicht erreicht worden war. Die Analyse ergab eine Zunahme des Wassergehaltes bis zu 5,8 Proz., also nur mehr eine geringe Steigerung gegenüber den bei der vorangehenden Reihe erhaltenen Resultaten. Die Suspensionen lassen keine Abdrängung der Rußteilchen von den Filterfasern erkennen. Bemerkenswert ist, daß sich die chemische Zusammensetzung der einzelnen Tone während der Operationen nicht geändert hatte, also die zuletzt erhaltenen Produkte noch immer dieselbe Analyse lieferten wie die Ausgangssubstanz:

Ton von Karlsburg, grau, schmierig,
bei 105° getrocknet:

	vor der Behandlung	chemisch behandelt
SiO ₂	59,13	58,86
M ₂ O ₃	25,44	24,90
Fe ₂ O ₃	1,28	1,32
CaO	2,12	2,24
MgO	5,89	5,72
Alkalien	1,30	1,38
H ₂ O	4,64	5,87
	99,80	100,29

Die Behandlung hat demnach nur eine physikalische, nicht eine chemische Veränderung zur Folge gehabt.

Die Anwendung stärkerer Säuren und Basen ergab kein befriedigendes Resultat. Die Wasserbindung der erhaltenen Produkte war in der Mehrzahl der Fälle ungünstiger als vorher, was offenbar auf eine Sorption des Anions der Säure, bzw. des Kations der Base und die damit verbundene Verringerung des Dispersitätsgrades zurückzuführen ist. Wenn chemische Mittel zu einem geeigneten Resultat führen sollen, müssen schwach dissoziierte Säuren und ebensolche Basen angewendet werden, die kein Metall enthalten. Eine hinreichend kräftige Wirkung wird sich vielleicht durch eine sehr lange Dauer der Einwirkung, eventuell durch Druck- und Temperaturerhöhung erzielen lassen. Solcher Mittel dürfte sich die Natur bedienen, um Bildungen von der Art des Tfol hervorzubringen.

Durch die beschriebenen Versuche erscheint festgestellt, daß man die Sorptionskraft der natürlichen Tone durch mechanische Vergrößerung des Dispersitätsgrades, also der wirksamen Oberfläche, oder durch schwache und kurz andauernde chemische Eingriffe nicht soweit verstärken kann, bis Eigenschaften erzielt werden, die denen der Seifenkolloide ähnlich sind. Der Abbau der Teilchen bis zu einer Größenordnung, wie sie den kolloiden Dimensionen entspricht, ist durch die angewandten Mittel nicht erreichbar.

Schon bei der Untersuchung des Tones von Karlsburg wurde ein auffälliges Verhalten des Materials beobachtet. Wenn man den Ton mit sehr viel Wasser zu einer dünnen Flüssigkeit verrührte, so daß die innere Reibung nur unwesentlich gesteigert, die Sedimentationsgeschwindigkeit also groß war, und das System dann sich selbst überließ, so setzte sich der graue Ton mit allen Verunreinigungen relativ rasch zu Boden. Darüber blieb eine ganz schwach getrübe Flüssigkeit stehen, die nur mehr geringe Mengen des Tones, seine feinsten Teilchen enthielt, daneben aber eine andere, fast weiße Substanz. Seiner geringen Menge wegen war dieser Körper nur schwer zu isolieren, auch ließ er sich nur unvollständig von den letzten Resten grauer Tonteilchen trennen, doch zeigte er ein von dem Ton merklich verschiedenes Verhalten. Während der Ton im Naturzustand 32,24 Proz. Quellungswasser aufnahm, und seine Suspension den bekannten sprunghaften Uebergang von der Flüssigkeit zum festen Körper zeigte, ließ sich die Trübung bei vorsichtigem Eindampfen beinahe homogen konzentrieren. Der feuchte Rück-

stand hatte ein gallertiges Aussehen. Die Wasserbindung der Gallerte war nicht einfach bestimmbar, da sich diese bis zu einem gewissen Grad mit jeder Menge Wasser gleichmäßig mischen ließ, während die Tone sogleich absitzen. Um beiläufig vergleichbare Werte zu erhalten, wurden Proben untersucht, deren innerer Zusammenhang groß genug war, daß sie nicht an der Haut haften blieben. Der Wassergehalt betrug in diesem Zustand etwa 52 Proz. Die chemische Zusammensetzung der Gallerte war abweichend von der des ursprünglichen Tons.

Ton von Karlsburg
(Probe bei 105° getrocknet):

	roher Ton	Hydrat daraus
SiO ₂	59,13	68,33
Al ₂ O ₃	25,44	15,12
Fe ₂ O ₃	1,28	1,64
CaO	2,12	2,45
MgO	5,89	3,51
Alkalien	1,30	1,26
H ₂ O	4,64	7,30
	99,80	99,61

Die verschiedenen Proben des stark quellbaren Körpers waren nicht ganz einheitlich zusammengesetzt, weshalb die Analysenzahlen Mittelwerte darstellen. Aus 1000 Teilen Ton konnten etwa 2 Teile der Substanz gewonnen werden. Die stetige Rückführung des Hydrats in eine haltbare Suspension war nur nach vorsichtigem Eindampfen möglich, da sich sonst eine Verminderung des Dispersitätsgrades vollzog; in diesem Fall wurde die feine Verteilung durch Anätzen wieder hergestellt. Im Zustande der feinen Verteilung war die Substanz offenbar stark hydratisiert, nach dem Eindampfen und Behandeln in der Glasglocke war das Verhältnis der festen Teile zu den Flüssigkeitsteilchen noch 1:1. Die Prüfung auf den Springeffekt wurde mit der ursprünglichen, schwach trüben Flüssigkeit vorgenommen. In dieser Verdünnung, bzw. bei dieser Zerteilung trat eine geringfügige Abdrängung der Rußteilchen ein. Ebenso war das Versuchsergebnis mit der durch Anätzen erzeugten Trübung schwach positiv.

In dem Karlsburger Ton ist also in geringer Menge eine Substanz enthalten, die sich vom Ton sowohl durch ihre chemische Zusammensetzung als auch durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheidet. Aus den Schwan- kungen der Zusammensetzung und der Tatsache, daß die Analysenformel keine einheitliche Strukturformel berechnen läßt, ist der Schluß zu

ziehen, daß der Körper eine lockere Verbindung oder ein Gemisch von gequollener Kieselsäure und ebensolchem Aluminiumhydroxyd darstellt, verunreinigt durch Teile des Tons. Dieser Körper kommt somit dem afrikanischen Mineral nahe.

Mittlerweile hatte Herr Dozent Dr. Roman Grengg von einer eigens zu diesem Zweck unternommenen Studienreise ein Material heimgebracht, das bereits früher in einer kleinen Probe vorgelegen hatte, aber mangels der nötigen Menge nicht genauer untersucht werden konnte. Herr Dozent Dr. Grengg berichtet darüber:

„Unweit der Ortschaft Gaura in Siebenbürgen ist in einer Waldschlucht, die sich in das breite Tal von Gaura öffnet, ein kleiner Intrusivkörper von vitrophyrischem Liparit zwischen die Schichten (Schotter und glimmerreiche Sande) des unteren Eocän eingeschaltet. Während die Randpartien dieses Eruptivgesteins felsig entwickelt sind, zeigt sich im Zentrum Umwandlung in eine an der Oberfläche butterartige, nach der Tiefe zu wachsähnliche Masse. Dieses verschiedene Aussehen ist lediglich durch den größeren Wassergehalt in den oberen Schichten bedingt. In der warmen Jahreszeit trocknet die frisch geförderte seifige Erde ziemlich rasch aus, wobei infolge des starken Schwindens Zerfall zu kalkähnlichem Grus eintritt.

Die seifige Erde von Gaura ist durch Zersetzungsvorgänge, die aus der Tiefe emporgewirkt haben dürften, aus dem Liparit entstanden, wobei die Feldspateinspringlinge (Orthoklas und Plagioklas) nicht im geringsten, der schwarze Glimmer nur wenig zersetzt wurden, während die Hauptmasse des Gesteins, die Glasbasis, das gelreiche, in Wasser seifig aufquellende Material lieferte. Alle möglichen Uebergänge zwischen Liparit mit völlig frischer, halb-zersetzter und gänzlich umgewandelter Glasbasis sind auffindbar. Der Gelgehalt der Erde von Gaura schwankt je nach der Entnahmestelle: besonders nahe der Tagesoberfläche trifft man mehr auf sandige oder auch stearinartige Massen, deren Gel entweder ausgewaschen oder sonstwie zerstört wurde. Der Abbau war ähnlich dem einer Tongrube, nur daß man sich vor Wasserzutritt besonders hüten und dem Verstimmen der Wände infolge der großen Rutschigkeit des Materials einige Sorgfalt widmen mußte.“

Wenn man die Erde von Gaura in Wasser zu einer dünnen Milch verteilt und stehen läßt, so setzt sich rasch eine Schicht zu Boden, die aus den unzersetzten Gesteinsanteilen, Quarz, Feldspat und Glimmer besteht. Darauf folgt nach

einigen Tagen eine Schicht von hellfarbigem Ton, während in der Flüssigkeit nur mehr geringe Anteile desselben, die feineren Teile, zurückbleiben. Wenn man genügend lange wartet, setzen sich auch diese als feiner Schlamm zu Boden. Die Flüssigkeit nimmt dann ein schwach getrübtes, gelblich opalisierendes Aussehen an und zeigt vollkommene Stabilität, vorausgesetzt, daß die Konzentration nicht zu klein ist. Im Laboratorium des Verfassers sind solche Proben 18 Monate und mehr unverändert aufbewahrt worden. Durch Filterversuche kann man sich überzeugen, daß ein polydisperses System vorliegt. Das gewöhnliche Filtrierpapier von Schleicher und Schüll Nr. 589 läßt anfangs einen Teil der Flüssigkeit durchlaufen. Am Filter bleibt aber ein gallertiger Rückstand, der die Poren bald so verstopft, daß die Filtration immer langsamer wird und schließlich stehen bleibt. Der am Filter zurückbleibende Anteil besteht aus Teilchen von überkolloiden Dimensionen. Er läßt sich ohne Schwierigkeit wieder in Wasser verteilen und gibt eine beständige Suspension, die alle Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigkeit zeigt, wie Opaleszenz, gelbliche Farbe, usw. Dieser Anteil stellt also ein System dar, das an der Grenze zwischen den mechanischen Suspensionen und den kolloiden Dispersionen steht. Die Durchsichtigkeit des Systems in verdünntem Zustand ist offenbar dem hohen Hydratationsgrad zuzuschreiben, die Opaleszenz der geringen Ausdehnung der Teilchen. Die vom Filter ablaufende Flüssigkeit enthält, wie man sich leicht durch Koagulation überzeugen kann, noch beträchtliche Mengen der Substanz, aber in kolloidem Zustand. Sie läuft bei wiederholter Filtration stets unverändert durch, ist in hinreichender Verdünnung klar und läßt sich unter dem Mikroskop nicht auflösen. Die ursprüngliche Flüssigkeit enthält also sowohl Teilchen, deren Größenordnung außerhalb des kolloiden Gebietes liegt als auch solche, die von kolloiden Dimensionen sind. Das Verhältnis der Anteile ist ungefähr gleich.

Beim Eindampfen der Flüssigkeit nimmt die innere Reibung anfangs langsam, später immer schneller, aber stetig zu. Man erhält im Wesentlichen ein Gel, das sich durch Wasserzusatz wieder in die Lösung zurückführen läßt, wobei allerdings ein Rest bleibt, dessen hochdisperser Zustand durch die Behandlung in der Wärme zerstört worden ist. Die Zusammensetzung der Trockensubstanz schwankt etwas, und zwar nicht nach der Probe, woraus sie gewonnen, sondern vielmehr nach der Behandlungsart, z. B. nach der

Wassermenge, in der die Verteilung vorgenommen worden ist. Die Analysenwerte sind:

Probe Nr.:	1*	2**	3***	4	5
SiO ₂	74,33	62,11	65,13	50,25	62,51
Al ₂ O ₃	15,13	16,84	22,64	18,65	23,63
Fe ₂ O ₃	5,07	2,54	2,61	3,15	2,87
CaO	1,75	2,67	2,37	0,65	0,52
MgO	3,70	1,60	1,33	1,20	0,94
H ₂ O	—	14,60	6,03	25,81	9,31
	99,98	100,36	100,11	99,62	99,78

*) gegläht, **) lufttrocken, ***) bei 105° getrocknet.

Die wesentlichen Bestandteile der Substanz sind Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, die anderen Stoffe stellen Verunreinigungen dar. Aus den angeführten Zahlenwerten läßt sich kein konstantes Verhältnis von SiO₂:Al₂O₃ berechnen, die einzelnen Proben ergeben:

Probe 1	8	:1
" 2	6,25	:1
" 3	4,92	:1
" 4	4,6	:1
" 5	4,5	:1

Daraus folgt im Zusammenhang mit den sonstigen Eigenschaften der Substanz, daß kein chemisches Individuum, sondern ein Sorptionskomplex oder eine Sorptionsverbindung vorliegt. Die Komponenten sind disperse Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd, beide in kolloidem Zustand, während die Sorptionsverbindung wegen der mit dem Zusammentritt verbundenen Vergrößerung der Teilchen schon teilweise aus dem kolloiden Gebiet heraustritt. Während die kolloide Kieselsäure negativ geladen ist, weist das kolloide Aluminiumhydroxyd eine positive Ladung auf. Die Sorptionsverbindung hingegen ist, wie eine Tonsuspension, schwach negativ geladen, entsprechend dem Ueberwiegen der negativen Komponente.

An der Sorptionsverbindung läßt sich eine Erscheinung beobachten, die an den Vorgang erinnert, welcher sich abspielt, wenn man ein Salz in einer Flüssigkeit von großer Dielektrizitätskonstante auflöst. Die Auflösung eines Salzes in Wasser hat die Spaltung in Ionen zur Folge, die um so weitgehender ist, je größer die Verdünnung gewählt wird, sich jedoch einem Grenzwert nähert. Je größer nun die Wassermengen sind, die man bei der Herstellung der Sorptionsverbindung anwendet, desto kieselsäureärmer ist das erhaltene Produkt. Die oben wiedergegebenen Analysen stammen von Präparaten, die mit ständig steigenden, und zwar immer

verdoppelten Wassermengen erhalten wurden. Der Quotient SiO₂:Al₂O₃ beginnt mit 8 und fällt asymptotisch auf 4,5, strebt somit einem Grenzwert zu. Es scheint also, als ob das Wasser die Sorptionsverbindung in ihre Bestandteile spalten würde. Kieselsäure als der leichter sorbierbare und leichter koagulierende Teil fällt mit dem Ton zu Boden. Tatsächlich weist der Ton, welcher aus solchen verdünnten Systemen erhalten wird, einen etwas höheren Kieselsäuregehalt auf als sonst, doch liegen die Unterschiede nahe der Grenze der durch die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bedingten Abweichungen.

Wie ihre Bestandteile, so stellt auch die Sorptionsverbindung ein hydratisiertes Suspensoid dar. Die Wasserbindung ist sehr groß, denn schon bei einem Gehalt von 5 Proz. Trockensubstanz wird die Dispersion dickflüssig, und mit 7 Proz. besitzt sie die Konsistenz einer Gallerte. Wenn der Trockengehalt 25 Proz. beträgt, ist die Festigkeit des Systems vergleichbar mit der stichfesten Lehms, trotzdem die Substanz noch zu $\frac{3}{4}$ aus Wasser besteht. Bei weiterem Wasserentzug wird die Masse hart und läßt sich schließlich pulvern. Das Pulver nimmt in Berührung mit Wasser sofort wieder lebhaft Lösungsmittel auf, quillt beträchtlich und verteilt sich schließlich zum größten Teil in derselben Weise wie vorher.

Durch andauerndes Lagern an der Luft in dünnen Schichten erreicht das Gel einen Endzustand, bei welchem die Substanz noch etwa 15 Proz. Wasser enthält. Dieses Wasser wird nicht mehr freiwillig abgegeben und kann nur durch Anwendung einer höheren Trockentemperatur entfernt werden. Da andere disperse Stoffe wie Leim, Gelatine usw. im festen Zustand einen ähnlichen Wassergehalt aufweisen, hängt dieser wahrscheinlich mit der Sekundärstruktur derartiger Gebilde zusammen. Durch eine längere Behandlung bei einer über 100° liegenden Temperatur im Trockenschrank kann man den Wassergehalt bis auf etwa 5 Proz. herunterdrücken. Diese letzte Wassermenge läßt sich nur durch Glühen entfernen, ist also offenbar chemisch gebunden.

Das Gel ist ziemlich hitzebeständig, es verträgt eine mehrstündige Behandlung bei 200°, ohne nennenswerten Schaden zu leiden. Seine Quellfähigkeit bleibt dabei vollkommen erhalten. Sogar eine kurze Erhitzung auf Rotglut zerstört den hochdispersen Zustand der Substanz noch nicht, eine für ein Kolloid sehr bemerkenswerte Eigenschaft.

Die analytische Zusammensetzung der Erde von Gaura ist folgende [Probe bei 105° getrocknet]³⁾:

SiO ₂	71,05
Al ₂ O ₃	15,40
Fe ₂ O ₃	1,33
FeO	0,21
CaO	1,87
MgO	0,84
K ₂ O	3,28
Na ₂ O	2,67
H ₂ O	4,18
	<hr/> 100,83

Hieraus berechnet sich das Verhältnis von SiO₂:Al₂O₃ zu 7,8:1. Die Erde von Gaura enthält an den einzelnen, bei der Herstellung des Gels abfallenden Produkten:

Trockenes Gel	40,7 Proz.
Weißer Ton	13,4 "
Grauer Ton, feinst sandig, glimmerig	19,6 "
Feinster Sand	5,3 "
Sand und Steinchen	20,9 "
	<hr/> 99,9 Proz.

Das Gel aus der Erde von Gaura stellt das gesuchte mineralische Produkt dar, welches dem afrikanischen Mineral an die Seite zu stellen ist. Der Gehalt der Erde von Gaura ist nicht unbedeutend, so daß sich ihre technische Aufarbeitung lohnen würde. Hier liegt das hydratisierte Suspensoid bereits fertig gebildet in der Natur vor, man braucht es nur entsprechend zu reinigen. Von besonderem Interesse ist, daß das gereinigte Suspensoid ohne weitere Nachbehandlung den Springeffekt gibt. Durch Vermischen einer 5proz. Kieselsäure-Tonerdedispersion mit einer wie oben dargestellten Kohlenstoffdispersion wurde eine Flüssigkeit gewonnen, die etwa 2,5 Proz. Hydrat enthielt. Bei der Filtration lief eine dunkle trübe Lösung ab, der Kohlenstoff wurde also nicht von den Filterfasern zurückgehalten. In gleicher Weise wird durch Aufgießen des unvermischten Hydrates auf das umgekehrte, außen mit Kohlenstoff beschlagene Filter eine Abdrängung der Teilchen bewirkt. Die Spring'schen Versuche sind mit einer 1proz. Seifenlösung ausgeführt, in dieser Verdünnung zeigt das Hydrat aber nicht die intensive Wirkung höherer Konzentration, wiewohl auch dann noch der Springeffekt deutlich genug eintritt. Im Uebrigen weist das Gel alle Erscheinungen auf, die La h a c h e von dem Tfol berichtet, insbesondere ist es leicht möglich, mit seiner Hilfe unter Ausschluß von Seife schwere Teeröle in eine haltbare Emulsion überzuführen.

³⁾ Die Analyse ist von Frl. Dr. Else Ekl ausgeführt.

Das natürliche Kieselsäure-Tonerdegel aus der Erde von Gaura stellt somit ein Material dar, das in seinem physikalischen Aufbau, insbesondere hinsichtlich der Art des dispersen Zustandes, dem Seifenkolloid nahesteht. Der Voraussetzung entsprechend besitzt es tatsächlich jene sorptiven Eigenschaften, die dem Seifenkolloid zukommen, in weitgehendem Maße. Praktische Waschversuche, die sowohl im Kleinen als auch im Großen, in Dampfwaschereien, mit dem Material angestellt wurden, ergaben zufriedenstellende Resultate. Selbstverständlich kommt diesem Waschmittel nur kapillaraktive Wirksamkeit zu, es fehlen die chemischen Wirkungen der Seife und das Schäumen. Die Entfernung der Schmutzteilchen ist aber leicht und gründlich möglich und infolge des gänzlichen Mangels einer alkalischen Reaktion wirkt das Waschmittel milde, die Haut wird weich und geschmeidig, Gewebe werden nicht angegriffen.

Um dem Waschmittel die fehlende Schaumbildung zu erteilen, wurde versucht, echte Seife, Saponin und Extrakte der deutschen und englischen Seifenwurzel in ausreichender Menge hinzuzufügen. Der Erfolg war aber nicht befriedigend. Das Kieselsäure-Tonerdehydrat sorbiert so kräftig, daß alle diese Stoffe sofort nach dem Einbringen in die Masse an den dispersen Teilchen angelagert werden und ihre spezifischen Eigenschaften einbüßen. Seifen- und Saponinzugaben bis zu 5 Proz. blieben ohne besondere Wirkung.

Gele von der Art des beschriebenen scheinen in der Natur häufiger vorzukommen, als man bisher angenommen hat, allerdings zumeist in sehr geringer Menge. Es wurde schon oben erwähnt, daß sich aus dem Ton von Karlsburg eine Substanz darstellen ließ, die nicht nur eine dem Gel aus der Erde von Gaura ähnliche Zusammensetzung aufweist, sondern ihm auch in allen übrigen Eigenschaften an die Seite zu stellen ist. Eine Seifenerde, welche wahrscheinlich aus der Nähe von Kronstadt stammt, erwies sich ebenfalls als gelhaltig und das gleiche Resultat ergaben verschiedene andere Proben. Bildungen von der Art des Tfol sind also nicht sehr selten, doch treten sie als Gemengteil eines zersetzten Gesteins nur in kleinem Prozentsatz auf. Der hohe Gehalt der Erde von Gaura (bis 40 Proz.) ist ein Sonderfall. Vorkommen von der Art des Tfol, die offenbar gänzlich aus dem Gel bestehen, konnten nicht gefunden werden.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß ein Ersatz der Seife durch anorganische

Kolloide möglich ist, nur muß sich das Kolloid in einem Dispersitätszustand befinden, welcher dem des Seifenkolloids entspricht. In der Natur kommen solche Stoffe fertiggebildet vor.

Die vorstehende Untersuchung ist seinerzeit mit Unterstützung der österreichisch-ungarischen Heeresverwaltung begonnen und nach dem Umsturz selbständig weitergeführt worden.

Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses, I.

Von Wo. Ostwald und P. Wolski (Leipzig).

1. Einleitung.

Nach den Arbeiten hervorragender Physikochemiker, von denen z. B. Le Chatelier und van't Hoff genannt seien, beruht das Abbinden des Gipses auf folgenden physikalisch-chemischen Vorgängen: Der Stuckgips (die anderen Gipsarten wie Estrichgips, löslicher Anhydrit usw. sollen zunächst außer Betracht bleiben) besteht vorwiegend aus dem Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Dieses Halbhydrat ist in Wasser erheblich löslicher als das gewöhnliche Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), und zwar beträgt die Löslichkeit des Halbhydrates ca. 0,9—1,2 Proz. CaSO_4 gegenüber der Löslichkeit des gewöhnlichen Gipses von 0,205 Proz. bei 18°¹⁾. Bei Berührung mit Wasser findet gleichzeitig Auflösung des Halbhydrates und Hydratation desselben statt. Wegen der größeren Löslichkeit des Halbhydrates entsteht dabei eine in bezug auf das Dihydrat übersättigte Lösung. Das Ausfallen dieser übersättigten Gipslösung bildet den Grundvorgang des Abbindungsprozesses.

Trotz der wesentlich vertieften Einsicht, die diese insbesondere gleichgewichtstheoretischen Untersuchungen gebracht haben, kann man doch die Meinung vertreten, daß ihre Ergebnisse das Problem keineswegs erschöpfen. Man kann z. B. auch aus entwässertem Glaubersalz unter gleichzeitiger Hydratation desselben oder aus dem Heptahydrat eine in bezug auf das Dekahydrat übersättigte Lösung herstellen²⁾ und nachher zum Ausfallen bringen. Trotzdem dieses System gleichgewichtstheoretisch dem des Gipses völlig analog ist, wird das Glaubersalz nicht zu den „abbindenden“ oder hydraulischen Stoffen gerechnet. Vielmehr steht phänomenologisch und ganz besonders technologisch eine Erscheinung im Vordergrund, für welche die erwähnten gleichgewichtstheoretischen Resultate gleichsam nur den Rahmen abgeben: Es ist dies der

stetige, selbsttätig verlaufende Uebergang des anfänglich tropfbar flüssigen Systems (des angerührten Gipsbreies) in einen festen Körper (den erstarrten Gips). Für diese Erscheinung, die man vielleicht als den „allgemeinen hydraulischen oder Abbindungs-Effekt“ bezeichnen kann³⁾, und die sich bekanntlich in noch deutlicherer Form beim Zement, bei Berücksichtigung der Rolle des CO_2 auch beim Kalkmörtel, ferner bei verschiedenen anorganischen Kitten usw. findet, — für die Erklärung dieses hydraulischen Effektes müssen offenbar noch andere Faktoren als Löslichkeit, Uebersättigung usw. herangezogen werden.

Nun ist wohl die übliche Erklärung des hydraulischen Vorganges beim Gips die, daß durch Entstehung und Verfilzung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Nadeln die Erhärtung erfolgt. „Der feste Zusammenhang kommt in der Weise zustande, daß die meist nadelförmigen Doppelhydratkristalle ein filzartiges Hanfwerk bilden, welches sich mit dem Fortschreiten der Umwandlung durch neuen Zuwachs von Kristallen immer mehr verdichtet“ [A. Moyer]⁴⁾. Etwas eingehender drückt sich schon Le Chatelier⁵⁾ aus, indem er sagt, daß die Kristalle „en augmentant peu à peu de volume — — le soudent les uns aux autres.“ Sehr kategorisch äußert sich M. von Glasenapp: „Die Erhärtung und das Abbinden des Stuckgipses beruht lediglich auf der Verfilzung und dem Verwachsen der Gipskristalle“⁶⁾. Hier erhebt sich zunächst die Frage, ob derartige Kristallverwachungen nicht nur theoretisch anzunehmen, sondern auch wirklich mikroskopisch zu beobachten sind. Denn das Entstehen eines Filzes von Kristallnadeln an und

³⁾ Von der verschieden großen Beständigkeit des erhärteten hydraulischen Stoffes gegenüber nachträglicher Behandlung mit Wasser usw. wird also für den vorliegenden Zweck abgesehen.

⁴⁾ A. Moyer, Der Gips (Leipzig 1906), 32.

⁵⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 96, 717 (1883).

⁶⁾ M. von Glasenapp, Tonindustrieltg. 32, 1148, 1197, 1230 (1908); auch besonders erschienen „Studien über Stuckgips usw.“ (Berlin 1908).

¹⁾ Literatur siehe J. H. van't Hoff und Mitarbeiter, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 258 (1903); A. Moyer, Der Gips (Leipzig 1906), 433 Seiten.

²⁾ Siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. [II] 2, 764.

für sich genügt zweifellos nicht zur Erklärung des Abbindevorganges. Fällt man Gipswasser mit Alkohol und trocknet den Niederschlag, so erhält man ebenfalls einen dichten Filz von Kristallnadeln⁷⁾, der aber keineswegs die mechanischen Eigenschaften des normal abgebundenen Gipses zeigt⁸⁾. Neben dem einfachen Vorhandensein von Nadeln müssen letztere offenbar entweder eine ganz besondere räumliche Anordnung (z. B. ein gegenseitiges Hineingreifen von Nadeln, die in der Art von Klettenhaaren um jedes einzelne Teilchen allseitig entstehen), oder ein tatsächliches Verwachsen der Kristalle oder schließlich auch ein Verkleben der Nadeln mittelst einer Kittsubstanz zeigen, um die Entstehung des steinharten abgebundenen Gipskörpers plausibel zu machen. Vor allen Dingen müßten aber diese Bindungsvorgänge zwischen den Nadeln einen stetigen Verlauf aufweisen entsprechend der Stetigkeit ihres Summeneffektes, dem makroskopischen Abbindevorgang.

Studiert man zur Aufklärung dieser Fragen z. B. die mannigfaltigen Mikrophotographien von M. von Glasenapp (loc. cit.) über die Mikrostruktur des Gipses, so findet man zwar das Auftreten von Nadelbüscheln, die jedenfalls auch ineinander hineingreifen können, nicht jedoch ausgesprochene Verwachsungen dieser Nadeln. Denn die gelegentlich auftretenden bekannten Schwalbenschwanz-Zwillinge von Kristallen erscheinen immer primär zu entstehen, niemals jedoch sekundär durch Zusammenwachsen zweier zunächst selbständiger Kristallindividuen zustande zu kommen. Auch bei eigenen mikroskopischen Versuchen des einen der Verfasser [O.]⁹⁾ wurde bei 1000facher Vergrößerung (Oelimmersion) zwar leicht das Auftreten von Nadelbüscheln usw., niemals jedoch das Entstehen von sekundären Verästelungen oder sonstige Verwachsungsformen

⁷⁾ Siehe Wilh. Ostwald, Lehrb. [II] 2, 769.

⁸⁾ Auch an die durch ihre phänomenologische Frische auffallende Äußerung des alten F. Knapp sei erinnert: „Die Tatsache, daß der gebrannte Gips Hydratwasser aufnimmt, enthält an sich gar keine Erklärung der andern Erscheinung, daß der als Mehl mit Wasser angerührte Brei zu einer zusammenhängenden Masse erstarrt. Ebenso gut könnten die einzelnen Stäubchen von gebranntem Gips nach der Aufnahme von Wasser getrennt bleiben, indem eben ein Brei von gebranntem Gips mit Wasser lediglich in einen solchen von wasserhaltigem Gips mit Wasser überginge“; zit. nach P. Rohland, Tonindustrietzg. 32, 1594 (1908).

⁹⁾ über die a. a. O. ausführlich berichtet werden wird.

der relativ derben monoklinen Kristallnadeln festgestellt. Im Gegensatz z. B. zu der Meinung M. von Glasenapp's scheint also die Frage nach dem Auftreten wirklicher Kristallverwachsungen beim Abbinden noch keineswegs endgültig im bejahenden Sinne gelöst zu sein. Wie wenig die allgemeine Tatsache der Auskristallisation des Dihydrates allein für das Abbinden ausschlaggebend ist, geht schließlich am allerdeutlichsten aus der hier besonders unverfänglichen Angabe von Glasenapp's hervor, daß auch beim totgebrannten, also nicht mehr abbindenden Gips auch ein Kristallisieren von Dihydrat erfolgt (loc. cit. S. 11).

Bekanntlich sind nun zur Aufklärung dieser Erscheinungen beim Hauptvertreter der hydraulischen Bindemittel, dem Zement, von W. Michaelis, A. Galli, H. Ambronn, S. Keisermann und anderen mit Erfolg kolloidchemische Gesichtspunkte herangezogen worden. Es hat sich gezeigt, daß die z. B. ultramikroskopisch oder mit Hilfe von Färbemethoden nachweisbare Entstehung einer Kalziumsilikat-Gallerte ein konstant und notwendig auftretender Zwischenvorgang eines normalen Abbindeprozesses ist. Ja man kann in dieser Gelbildung zwischen den einzelnen Zementteilchen und vor allen Dingen zwischen den gleichzeitig vorhandenen feinen Silikatnadeln, wobei eine optisch nachweisbare Verkittung der einzelnen Nadeln und Teilchen erfolgt, einen integrierenden Vorgang der Abbindung erblicken, wenn man den Uebergang des tropfbaren Breis zum festen Körper in den Vordergrund der Betrachtung stellt. Denn nicht die Bildung von Mono-, Di- oder Tri-Kalzium- oder Aluminiumsilikat ist entscheidend für den hydraulischen Effekt, sondern vielmehr die spezifische Form (Gel und Nadeln), welche die Reaktionsprodukte beim Abbinden annehmen¹⁰⁾.

Auch für den Abbindeprozeß des Gipses ist von A. Cavazzi¹¹⁾ und neuerdings von J. Traube¹²⁾ die Kolloidchemie zur Erklärung herangezogen worden. Cavazzi weist insbesondere auf eine Regel P. P. von Weimarn's hin, gemäß der ein schwer löslicher Stoff bei Auslösung der Uebersättigung zunächst in

¹⁰⁾ Es handelt sich also auch hier um eine „topochemische Reaktion“ im Sinne von V. Kohl-schütter, d. h. um eine Reaktion, bei der Form und räumliche Anordnung der Reaktionskomponenten und -produkte für den Vorgang besonders charakteristisch ist.

¹¹⁾ A. Cavazzi, Koll.-Zeitschr. 12, 196 (1913).

¹²⁾ J. Traube, Koll.-Zeitschr. 25, 62 (1919).

Gallertform auszufallen pflegt. Der weitere Hinweis Cavazzi's, daß man aus einer Gipslösung mit Alkohol in bekannter Weise¹³⁾ ein CaSO_4 -Gel ausfällen kann, ist weniger überzeugend, da man aus der Gelform des Gipses in Alkohol natürlich nicht auf eine Gelform auch in Wasser schließen darf. J. Traube machte die wichtige Feststellung, daß für den beschleunigenden oder verlangsamenden Einfluß zugesetzter Elektrolyte auf den Abbindevorgang die Hofmeister'sche Kationenreihe gilt. Er zog hieraus ebenfalls den Schluß auf die Beteiligung kolloidchemischer Vorgänge beim Abbinden. Freilich kann man hier anführen, daß die Hofmeister'schen Reihen, wie ganz besonders J. Traube selbst wiederholt gezeigt hat, auch für sehr verschiedenartige Vorgänge in molekulardispersen Systemen gelten, so daß auch dieser Schluß nicht völlig zwingend erscheint.

Auch der eine der Verfasser (O.) hat mehrfach die Meinung vertreten, daß ähnlich wie beim Zement auch beim Abbinden des Gipses eine Gelbildung möglich und für die mechanische Seite des Vorgangs vielleicht von Wichtigkeit ist. Immerhin muß er gestehen, daß er bei entsprechenden Hinweisen auf diese Auffassung¹⁴⁾ kein ganz gutes Gewissen gehabt hat, da ihm das vorliegende experimentelle Beweismaterial selber noch sehr dürftig erschien. Er hat daher nur auf eine geeignete Gelegenheit gewartet, um sich und die Fachgenossen durch Beibringung weiteren experimentellen Materials von der Angemessenheit der Auffassung zu überzeugen, daß auch beim Abbinden des Gipses kolloidchemische Vorgänge eine Rolle spielen.

Hinzukommt aber noch folgende Ueberlegung: Nach der neueren Erweiterung der Kolloidchemie zu einer Dispersoidchemie gehören auch Suspensionen und Emulsionen mikroskopischer Dispersität (wie etwa ein frisch angerührter Gipsbrei) in das Erscheinungsgebiet dieser allgemeineren physikalischen Chemie disperser Systeme. Eigenschaften der einzelnen Teilchen wie Dispersitätsgrad, Formart, Sol-

vatationsgrad oder Eigenschaften des ganzen dispersen Systems wie Trübung, Farbe, Viskosität usw. spielen eine große Rolle nicht nur im eigentlich kolloiden, sondern ebenfalls im „grobdispersen“ Gebiete. Gerade in der Herausarbeitung dieser Gemeinsamkeiten einerseits, ihrer quantitativen und qualitativen Unterscheidung andererseits, erblicken wir ja eine besonders fruchtbare Seite dieser neueren Entwicklung der Kolloidchemie. Sollte also die nähere Untersuchung zeigen, daß Gallerten und ähnliche typische Kolloidformen nicht beim Abbinden des Gipses auftreten, sondern daß es sich hier in der Tat um einen „reinen“ Kristallisationsvorgang handelt, so wäre zwar die spezielle kolloidchemische, nicht jedoch die allgemeinere dispersoidchemische Betrachtungsweise des Problems gegenstandslos geworden. Denn Suspensionen, Emulsionen, feinteilige Breie kristallisierter oder amorpher Teilchen, in flüssigem oder festem Zustande, sind unter allen Umständen, nämlich definitionsgemäß Erscheinungsformen der Materie, über deren Eigenschaften die Dispersoidchemie oder die verallgemeinerte Kolloidchemie etwas auszusagen hat. Es sei nur an die klärende Anwendung solcher Gesichtspunkte auf metallographische Fragen erinnert (siehe z. B. W. Gürtler, Z. f. Metallkunde 11, 61, 1919), wobei es sich um disperse Systeme handelt, in denen zuweilen alles, Dispersionsmittel wie disperse Phase, kristallinisch ist. Auch genügend fein zerteilte kristallinische Systeme können also durchaus Objekte dispersoidchemischer Forschung sein. Daß mit diesen Ueberlegungen die Frage, ob spezielle, typische Kolloidformen bestimmter Stoffe beim Abbinden des Gipses auftreten, nicht etwa verwischt werden darf, ist selbstverständlich.

2. Problemstellung und Methodik.

Kennzeichnend für den hydraulischen Effekt ist, wie erwähnt, insbesondere die Tatsache der allmählichen und stetigen Umwandlung des flüssigen Breies in den festen Körper, im Gegensatz zum Beispiel zu der bekannten plötzlichen, unstetigen Erstarrung einer Schmelze beim Abkühlen. Beim Stuckgips verläuft der Abbindeprozeß meist in weniger als einer halben Stunde, beim Estrichgips und Zement viel langsamer. Als erste Aufgabe bietet sich mithin die Frage nach dem Auffinden von Methoden zur Untersuchung der Kinetik des Abbindevorganges an. Ein zweiter Gesichtspunkt drängt sich dabei

¹³⁾ Dieses durch Alkohol aus Meerwasser ausgefällte CaSO_4 -Gel spielte vor ca. 30 Jahren eine biologisch bemerkenswerte Rolle, insofern es als völlig undifferenziertes „Urschleimwesen“ oder *Bathybius Haeckelii* die primitivste Form eines Organismus darstellen und den Boden der Ozeane bedecken sollte, — bis Möbius auf einer Naturforscherversammlung diesen *Bathybius* in beliebiger Menge in der geschilderten Weise „künstlich“ herstellte.

¹⁴⁾ Siehe z. B. Wo. Ostwald, Welt der vernachlässigten Dimensionen (4. Aufl. 1920), 162.

gleichzeitig auf. Stetige Uebergänge von flüssigen Körpern zu festen, wie ein solcher beim Abbindeprozeß zu beobachten ist, sind so charakteristisch für Kolloiderscheinungen, daß man schon diese Analogie als einen Hinweis auf die Rolle kolloidchemischer Faktoren auch im vorliegenden Fall ansehen möchte. Es sei an die reversible Gelatinierung von Gelatine und Agar oder an die irreversible Gelatinierung des Kieselsäure-Sols erinnert, Vorgänge, die ebenfalls aus einem flüssigen System allmählich und stetig zu einem festen führen. Für das Studium dieser Zustandsänderungen hat sich nun bekanntlich die Viskosimetrie der verdünnten Systeme als besonders ergiebig erwiesen¹⁵⁾. Es liegt dem Kolloidchemiker nahe zu versuchen, ob etwa die Viskosimetrie verdünnter Suspensionen von gebranntem Gips ebenfalls eine geeignete Methode einerseits zur Untersuchung der Kinetik des Abbindevorganges, andererseits zum Nachweis der Beteiligung kolloidchemischer Faktoren bei diesem Vorgange ist.

Gips-Suspensionen, namentlich solche von technischen Mustern, gehören zweifellos zu den groben Dispersionen, die sich freiwillig entmischen. Es erhebt sich die Frage, ob man solche instabilen Systeme überhaupt viskosimetrieren kann. In einer ausgezeichneten Arbeit über die Viskosität von kritischen Flüssigkeitsgemischen, die zum Teil schon aus dem stabilen Gebiet herausfielen, hat sich z. B. V. Rothmund¹⁶⁾ gleichsam entschuldigt, auch solche instabile Systeme in sein Meßbereich einbezogen zu haben. Man kann nun dem gegenüber zunächst die Meinung vertreten, daß man es einfacher dem Experiment überlassen sollte, ob solche instabile Systeme viskosimetriert werden „dürfen“. Erhält man reproduzierbare Zahlen, so „darf“ man es offenbar, unabhängig natürlich von der Frage, ob die gemessenen Viskositäten physikalisch genau dasselbe bedeuten, wie die Viskositäten homogener Flüssig-

keiten. Sodann aber sei darauf hingewiesen, daß auch bei strenger Betrachtung eine Viskosimetrie sich entmischender Systeme durchaus zulässig ist, wenn nämlich die Entmischungszeiten kleiner sind als die Durchlaufzeiten. Im übrigen sei auf die Erörterungen von Wo. Ostwald und H. Lüers (loc. cit.) über den ganz entsprechenden Fall der Viskosimetrie von Teig- und Kleisterlösungen verwiesen.

Im folgenden soll nun zunächst gezeigt werden, daß man in der Viskosimetrie von Gips-Suspensionen in der Tat eine Methode hat, mit der man in unerwartet bequemer und insbesondere quantitativer Weise sowohl die Kinetik des Abbindevorganges, als auch den Einfluß sehr verschiedener Faktoren auf ihn studieren kann. Es sollen in vorliegender Arbeit nur einige typische Erscheinungen an der Hand eines Bruchteils der gemessenen Zahlen kurz vorgeführt werden. Weiteres viskosimetrisches wie andersartiges Versuchsmaterial, sowie insbesondere die theoretische Verarbeitung der Versuche wird in späteren Mitteilungen gebracht werden.

3. Die viskosimetrische Grunderscheinung.

Man gehe aus von einer beliebigen Probe käuflichen Stückgipses, der beim Anrühren z. B. mit 30—40 Proz. Wasser spätestens in 20—30 Minuten erhärtet, und sich somit als technisch brauchbares Material erweist. Diese Probe siebe oder beutele man durch ein möglichst feines Metall- oder Seidengaze-Sieb¹⁷⁾. Der Siebrückstand wird verworfen, nur der Durchgang benutzt. Man wäge 2—5 g ab, mische im Erlenmeyer mit 100 ccm Wasser, notiere die Zeit und schüttele energisch eine Minute lang zur besseren Verteilung sowie zur Verhütung von Klumpenbildung. Nach dem Schütteln wird schnell mit der Pipette ein geeignetes Volum (z. B. 5 oder 10 ccm) abpipettiert und in das im Wasserbad bereitgestellte Viskosimeter eingefüllt. Das Viskosimeter (normaler Typus nach Wilh. Ostwald¹⁸⁾) wird so ausgewählt, daß sein Wasserwert nicht über 30—40 Sekunden (150—200 Fünftel-Sekunden), besser weniger beträgt. Sofort nach Einfüllung Sorge man,

¹⁷⁾ Genaueres über den Einfluß der Korngröße siehe Abschn. 7.

¹⁸⁾ Als einzige Aenderung wäre zu empfehlen, daß die untere Hälfte der Viskosimeterkugel nicht halbkugelförmig, sondern konisch bzw. trichterartig gewählt wird, um ein Absetzen innerhalb der Kugel möglichst zu vermeiden.

¹⁵⁾ Als das neueste Anwendungsgebiet der Viskosimetrie darf vielleicht die Kolloidchemie der Brotbereitung bezeichnet werden; siehe die Arbeiten von Wo. Ostwald und H. Lüers (Koll.-Zeitschr. 25 u. ff.). Hier ist der „Teig“ ein mit dem angerührten „Gipsbrei“ unmittelbar vergleichbares System. Siehe hierzu auch die interessante, von sehr ähnlichen Gesichtspunkten ausgehende Arbeit von V. Kohlschütter und G. Walther, Zeitschr. f. Elektrochem. 25, 159 (1919), auf die noch in anderem Zusammenhang zurückzukommen sein wird.

¹⁶⁾ V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 66, 78 (1908).

Tabelle I.

TG I. Technischer, „gut abbindender“ Gips; durch Metallsieb gebeutel; 5,0prozentige Suspension; Meßtemperatur 18,0°; kleines Viskosimeter mit 5 ccm-Füllung; Kapillare 0,63 mm; Wasserwert 170 Fünftel Sekunden.

Zeit nach Herstellung	Durchlaufszeit in Fünftel Sekunden
3,0	180
4,0	185
5,0	190
6,0	198
7,0	205
8,0	215
9,0	225
10,5	241
11,5	251
13,0	267
14,0	276
15,5	280
17,0	282
18,0	284
19,5	285
21,0	283
24,0	286
25,5	288
27,0	286

Tabelle II.

TG II. Technischer, „weniger gut abbindender“ Gips; durch Müllergaze Nr. 20 gebeutel; 3,0prozentige Suspension; Meßtemperatur 11,2°; großes Viskosimeter mit 20 ccm Füllung; Kapillare 0,73 mm; Wasserwert 161 Fünftel Sekunden.

Zeit nach Herstellung	Durchlaufszeit in Fünftel Sekunden
3,0	167
4,0	170
5,5	177
6,5	182
7,5	184
8,5	191
9,5	195
10,5	205
11,5	212
12,5	226
13,5	243
14,5	265
16,0	287
17,5	303
18,5	308
20,0	307
21,5	307
22,5	305
—	—
32,5	303
—	—
35,5	306
—	—
40,0	305

Tabelle III.

CG I. Chemisch reiner Gips aus $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, bei 130—150° ca. vier Stunden „gebrannt“, gepulvert, durch Müllergaze Nr. 9 gebeutel; 3,0prozentige Suspension; Meßtemperatur 0°; sehr grobes Viskosimeter mit 20 ccm Füllung; Kapillare 1,47 mm; Wasserwert 60 Fünftel Sekunden.

Zeit nach Herstellung	Durchlaufszeit in Fünftel Sekunden
2,5	63
3,0	63
3,5	63
4,0	64
4,5	64
5,0	64
6,0	65
6,5	66
7,0	66
7,5	67
8,0	66
9,5	67
10,0	68
10,5	69
11,0	69
11,5	71
12,5	73
13,0	73
13,5	74
14,0	77
14,5	79
15,0	80
15,5	83
16,0	86
17,0	89
17,5	97
18,0	102
19,0	108
19,5	119
20,0	131
21,0	141
22,0	149
22,5	157
23,5	163
24,5	168
25,5	169
26,5	172
27,0	174
27,5	174
28,5	173
29,5	173
30,5	174
31,5	175

durch Durchblasen für energische Rührung und achte überhaupt darauf, daß die Suspension namentlich während der ersten 10—15 Minuten andauernd bewegt wird, sei es infolge des Durchlaufens bei der Messung, sei es mit Hilfe von Durchblasen bzw. Durchsaugen von Luftblasen¹⁹⁾. Es schadet übrigens nicht viel

¹⁹⁾ Siehe hierzu Wo. Ostwald-Wolski, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1920), S. 33.

für die Reproduzierbarkeit der Zahlen, wenn trotzdem zu Anfang des Versuches in der Kapillarkugel eine geringe Entmischung während des Durchlaufens stattfindet. Nach den ersten 10—15 Minuten ist die Sedimentationsgeschwindigkeit meist erheblich kleiner und die Entmischung infolgedessen geringfügiger. Man messe die ersten 10—15 Minuten fortlaufend, wobei man nach jeder Messung mit Durchblasen gehörig mischt. Es darf niemals oder doch nur ganz vorübergehend während der Messung ein Bodensatz im untersten Teile des Viskosimeters entstehen. Als Wasserbadtemperatur empfiehlt sich 18° als besonders leicht haltbar.

Man erhält auf diese Weise Zahlenreihen von der Art der folgenden (Tab. I, II und Fig. 1). Es sind dies drei Beispiele, die von dem Gesichtspunkte aus gewählt wurden, daß möglichst alle Versuchsfaktoren voneinander verschieden sind.

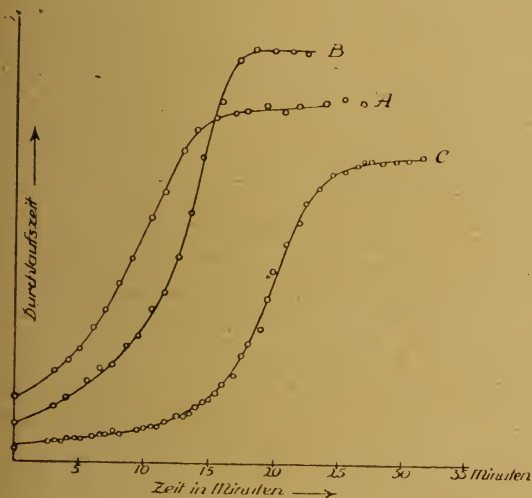


Fig. 1

Präparat TG I und TG II sind zwei von ganz verschiedener Seite bezogene technische Gipspräparate. TG I war ein technisch „vorzügliches“, TG II ein „minderwertiges“ Produkt. Ersteres Präparat band viel schneller und bei kleinerer Gipskonzentration ab als das zweite schlechtere und unreinere Präparat. Im Gegensatz hierzu war das Präparat CG I ein chemisch reines Gipspräparat, das wir uns folgendermaßen selbst herstellten: Eine konzentrierte Chlorkalziumlösung (E. Merck, purum) wurde mit reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und der ausfallende Gips auf der Porzellannutsche solange ausgewaschen, bis das Waschwasser

gegen Methyl-Orange völlig neutral war. Das Präparat wurde dann getrocknet und darauf ca. 4 Stunden auf ca. $130\text{--}150^{\circ}$ im Wärmeschrank erhitzt.

Diese als Beispiele für die Grunderscheinung gewählten Versuche unterschieden sich ferner noch in folgenden Punkten: Es wurde für jeden Versuch ein anderes Viskosimeter benutzt. Für Präparat TG I benutzten wir ein solches mit einer Kapillare von 0,63 mm Durchmesser²⁰⁾ bei einer Kapillarlänge von ca. 7 cm. Die Gesamtfüllung betrug 5 ccm, die Füllung der Kapillarkugel ca. 2 ccm. Die Durchlaufzeit des Wassers (Wasserwert) war 170 Fünftel Sekunden bei 18° . Präparat TG II wurde mit einem Viskosimeter untersucht, dessen Kapillardurchmesser 0,73 mm bei einer Länge von ca. 8 cm betrug, dessen Gesamtfüllung 20 ccm, Kapillarkugelfüllung ca. 10 ccm, und dessen Wasserwert bei $11,2^{\circ}$ gleich 161 Fünftel Sekunden war. — Für Präparat CG I wurde schließlich ein Viskosimeter mit 1,47 mm Kapillaren-Durchmesser und 8 cm Länge, mit einer Gesamtfüllung von 20 ccm und einer Kapillarkugelfüllung von ca. 10 ccm und schließlich einem Wasserwert von nur 60 Fünftel Sekunden bei 0° verwendet.

Weiterhin unterscheiden sich die drei Versuche durch die Meßtemperatur (18 , $11,5$ und 0°) durch die angewandten Konzentrationen (5, 3 und 3 Proz.) und schließlich durch eine sehr wichtige Verschiedenheit ihres Dispersitätsgrades: Präparat TG I wurde nur durch ein grobes Metallsieb mit einer Maschengröße²¹⁾ von 0,024 qcm gesiebt. Präparat TG II wurde durch Müllergaze Nr. 20 (Maschengröße 0,0074 qcm) gebeutelt, war also wesentlich höher dispers als ersteres Präparat. Präparat CG I schließlich wurde durch Müllergaze Nr. 9 (Maschengröße 0,010 qcm) gesiebt, war also von mittlerem Dispersitätsgrade.

Wenn trotz dieser möglichst großen Verschiedenartigkeit der Versuchsbedingungen sich Messungsreihen bzw. Kurvenbilder von gleichem Typus ergeben, so kann man diesen Typus als kennzeichnend für die viskosimetrische „Grunderscheinung“ des Abbindevorganges ansehen. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird überdies durch sämtliche in vorliegender Arbeit wiedergegebenen Tabellen und Kurven weiterhin erhärtet.

²⁰⁾ Der Durchmesser der Kapillaren wurde bestimmt durch Auswägen eines in die Kapillare eingeführten und gemessenen Quecksilberfadens.

²¹⁾ Näheres über Maschengröße usw. siehe weiter unten S. 88.

Tabellen und Kurven zeigen, daß Suspensionen von gebranntem Gips bald nach ihrer Herstellung einen allmählichen und stetigen, starken Viskositätsanstieg erfahren. Und zwar verläuft der Anstieg in autokatalinetischer (nicht „autokatalytischer“²²⁾) Form; die Viskosität nimmt in den ersten Minuten nur wenig, dann aber zunehmend schneller zu und erreicht nach etwa 20—30 Minuten ein Maximum, nach dem sie praktisch konstant bleibt. Die „viskosimetrischen Abbindungskurven“ haben also S-förmige Gestalt. Die Tatsache, daß nach 20-30 Minuten das Viskositätsmaximum erreicht wird, zeigt, daß die viskosimetrische Kurve in der Tat ein gutes Bild des Abbindungsvorganges auch konzentrierter Gips-Wasser-Gemische darstellt; denn auch die technischen Gipsbreie erstarren bekanntlich innerhalb dieser Zeit. Desgleichen zeigt Kurve C, daß die gefundene Kurvenform nicht etwa nur für die technischen Präparate mit ihren Verunreinigungen charakteristisch ist, sondern ebenso für den selbsthergestellten und selbstgebrannten chemisch reinen Gips.

Außer in der Stärke der Krümmung bzw. dem Zeitpunkt ihres Eintretens unterscheiden sich die viskosimetrischen Abbindungskurven offenbar noch durch die Höhe des Viskositätsmaximums, genauer durch die Differenz zwischen maximaler und Anfangsviskosität, durch die Viskositätszunahme. Es ist offenkundig, daß der Wert dieser beim Abbinden erreichten maximalen Viskosität im engen Zusammenhange steht mit der Fähigkeit eines Gipspräparates, schon bei kleiner Gipskonzentration eine möglichst feste Masse zu ergeben. Obschon keineswegs den noch genauer zu untersuchenden Beziehungen zwischen technischer Güte und

²²⁾ Es ist begrifflich nicht sauber bei S-förmigem Kurvenverlauf, wie ein solcher häufig bei Kolloid-erscheinungen zu beobachten ist, ohne weiteres von autokatalytischen Kurven zu sprechen, ohne daß man imstande ist, den während der Reaktion sich vermehrenden Autokatalysator zu nennen. In manchen derartigen Fällen ist es sogar sehr zweifelhaft, ob eine chemische Reaktion für die betreffende Zustandsänderung verantwortlich zu machen ist. Es gibt natürlich auch S-Kurven für rein physikalische Vorgänge. Um jede eventuell voreilige Bindung in bezug auf die chemischen oder nichtchemischen Ursachen eines S-förmig verlaufenden Vorganges auszuschalten, hat daher der eine der Verfasser seit langem den allgemeineren Ausdruck „autokatalinetische Kurven“ vorgeschlagen und benutzt, siehe Wo. Ostwald, Die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge (Leipzig 1908); ferner A. J. Lotka, Zeitschr. f. physik. Chem. 80, 159 (1912).

viskosimetrischem Verhalten vorgegriffen werden soll, erscheint es für die Diskussion der Kurven zweckmäßig, diese Viskositätszunahme mit einem besonderen Namen zu bezeichnen. Wir wollen sie im folgenden den „viskosimetrischen hydraulischen Effekt“ einer Gips-Suspension nennen. Selbstverständlich dürfen hierbei zunächst nur solche Messungsreihen miteinander verglichen werden, die mit ein und demselben Viskosimeter erhalten worden sind. Will man Messungen von verschiedenen Viskosimetern miteinander vergleichen, so müssen die Zahlen erst im Verhältnisse der Wasserwerte reduziert werden.

Ueber die Reproduzierbarkeit dieser Messungen vergleiche Abschnitt 6.

4. Einfluß der Konzentration auf den viskosimetrischen Abbindungsvorgang.

Die in Fig. 2 wiedergegebenen Versuche²³⁾ beziehen sich auf Präparat TG I, von dem ein

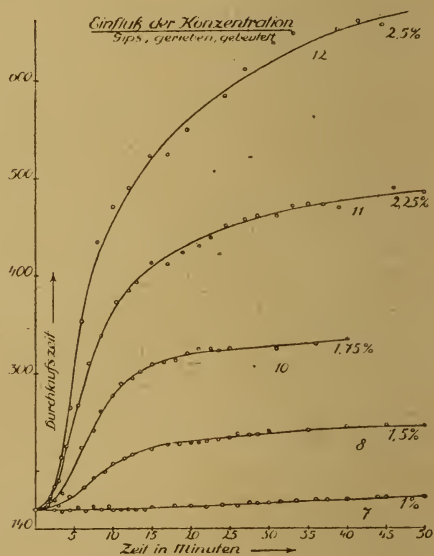


Fig. 2

Teil in der Reibschale schwach zerrieben und dann durch relativ grobe Metallgaze gebeutelt wurde. Aus später zu erwähnenden Gründen wurden die wiedergegebenen Versuche alle hintereinander und an ein und demselben Tage angestellt.

Zunächst zeigen die Kurven, daß die Grundform der viskosimetrischen Abbindungskurve innerhalb des benutzten Konzentrationsbereiches

²³⁾ Der Raumersparnis wegen ist auf die Wiedergabe der umfangreichen Tabellen, die den Kurven zu Grunde liegen, hier verzichtet worden.

erhalten bleibt. Soweit die Kurven überhaupt einen deutlichen Viskositätsanstieg zeigen, verläuft dieser nach der S-Form. Ferner zeigt sich, daß es ein sehr enges, kritisches Konzentrationsgebiet gibt, in dem viskosimetrisch ein Abbindungsvorgang nachweisbar wird. Die Kurve für 1,0 Proz. Gips erhebt sich kaum von der Horizontalen, während schon bei 1,5 Proz., und zunehmend stärker bei höheren Konzentrationen, der Abbindungsvorgang viskosimetrisch stark in Erscheinung tritt. Der hydraulische Effekt (die absolute Viskositätszunahme) mit steigender Konzentration ist dabei so groß, daß schon eine dreiprozentige Suspension (dieses Präparates) für das benutzte Viskosimeter nicht mehr meßbar war.

Extrapoliert man die Maximalwerte der Viskositäten z. B. nach 60 Minuten, so erhält man (abgerundet) die folgenden relativen Zahlen für den hydraulischen Effekt:

Konzentration 1,0 1,5 1,75 2,25 2,50 Proz.
Hydraul. Effekt 6 85 200 330 510

Die Tabelle, noch besser Fig. 3 zeigt, daß bis zu 1,0 Proz. der hydraulische Effekt minimal ist,

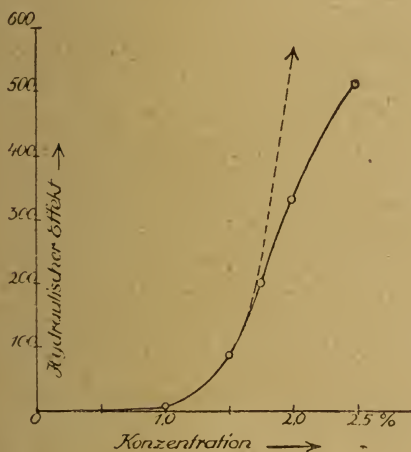


Fig. 3

daß er aber sodann außerordentlich schnell ansteigt. Daß auch diese Kurve S-förmig verläuft, beruht indessen wohl nur darauf, daß die Bestimmung des hydraulischen Wertes schon nach 60 Minuten vorgenommen wurde. Zu dieser Zeit ist, wie Fig. 2 zeigt, das Viskositätsmaximum zwar bei den kleineren Konzentrationen, keineswegs jedoch bei den höheren Konzentrationen erreicht, wie aus der viel allmählicheren Krümmung der oberen Kurve in Fig. 2 hervorgeht. Die Zahlen für den hydraulischen Effekt der höheren Konzentrationen sind also bei Extrapolation auf 60 Minuten offen-

sichtlich zu klein. Zur genaueren Bestimmung des hydraulischen Effektes müßte man also die maximalen Viskositäten nach 2 oder 3 Stunden heranziehen, und würde dann vermutlich eine Kurve nach Art der gestrichelten in Fig. 3 erhalten. Denn aus der Tatsache, daß konzentriertere Gips-Wasser-Gemische beim Abbinden einen festen Körper ergeben, folgt für die Viskosimetrie, daß in diesen Konzentrationen der hydraulische Effekt für diese Methode den Wert Unendlich erreicht.

Dieser Befund ist in auffälliger Übereinstimmung mit dem Verhalten hydratisierter Emulsoide, z. B. der Gelatine. Zufälligerweise liegen hier die Verhältnisse so ähnlich, daß, wie bekannt, einprozentige Gelatinelösungen meist noch flüssige Systeme, dreiprozentige Lösungen dagegen feste Systeme ergeben, die infolgedessen ebenfalls nicht mehr viskosimetrisch analysierbar sind.

5. Einfluß der Temperatur auf den viskosimetrischen Abbindungsvorgang.

Folgende Versuche beziehen sich ebenfalls auf Präparat T G I, jedoch im unzerriebenen, aber durch Metallgaze gebeuteltem Zustande. Die Konzentration betrug überall 2 Proz. Auch diese Versuche wurden alle hintereinander und an einem Tage angestellt.

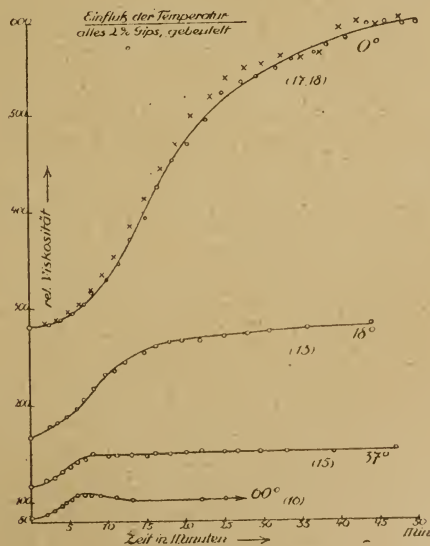


Fig. 4

Fig. 4 zeigt, daß die Temperatur von erheblichem Einfluß auf den viskosimetrischen Abbindungsvorgang ist. Man beachte bei der Betrachtung von Fig. 4,

daß alle Kurven sich auf dasselbe zweiprozentige Gips-Wasser-Gemisch beziehen, und daß die Temperatur nur zwischen 0 und 60° variiert.

Zunächst ergibt sich, daß bei höheren Temperaturen der „hydraulische Effekt“ gemessen durch den Viskositätsanstieg zunehmend kleiner und schon bei 37° praktisch unerheblich wird. Bestimmt man wieder die Größe des hydraulischen Effektes, so ergeben sich folgende Zahlen (nach 60 Minuten):

Temperatur	0°	18°	37°	60°
Hydraul. Effekt	350	110	44	(23)

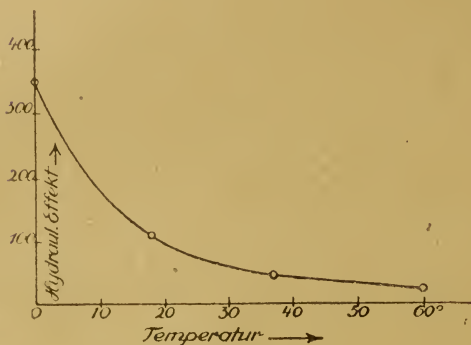


Fig. 5

Ähnlich wie mit der Konzentration steigt der hydraulische Effekt auch mit abnehmender Temperatur stark an (Fig. 5). Auch dies ist offenbar ein interessantes Analogon zum Verhalten beispielsweise der Gelatinelösungen, die ebenfalls innerhalb weniger Grade einen enormen Viskositätsanstieg zeigen (sog. Gelatinierungstemperatur).

Im Einzelnen sei noch bemerkt, daß der Viskositätsanstieg (die viskosimetrische Abbildung) um so später erfolgt, je niedriger die Abbildungstemperatur ist. Sodann sei darauf aufmerksam gemacht, daß bei 37° bekanntlich Gips sein Löslichkeitsmaximum hat; oberhalb dieser Temperatur wird die Löslichkeit wieder geringer. Irgend ein Einfluß dieses gleichgewichtstheoretischen sehr wichtigen Umstandes auf den viskosimetrischen Abbildungsvorgang läßt sich indessen nicht erkennen. Von einem ähnlichen Gesichtspunkte aus ist die in Fig. 4 durch Kreuze dargestellte Kurve bei 0° von Interesse. Hier wurde eine zweiprozentige Suspension nicht in H₂O sondern in gesättigtem Gipswasser hergestellt und untersucht. Es ergibt sich keinerlei viskosimetrischer Unterschied gegenüber der Kurve der Suspension in reinem Wasser. Im Gegenteil fallen Zahlen und Kurven innerhalb

der Versuchsfehler so gut aufeinander, daß diese beiden Versuche ein gutes Beispiel für die Reproduzierbarkeit der vorliegenden Messungen sind. Auch dieser Befund ist gleichgewichtstheoretisch nicht uninteressant. — Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bei den höheren Temperaturen die Kurven nach Erreichung des Maximums eine unverkennbare Tendenz haben, sich langsam wieder zu senken. Schon hier sei erwähnt, daß ähnliche noch ausgesprochenere Viskositätsabnahmen nach Erreichung des Maximums z. B. beim Zusatz von Neutralsalz auftreten (siehe Abschnitt 8).

6. Einfluß der mechanischen Vorbehandlung und des Alters des Gipses auf den viskosimetrischen Abbildungsvorgang; Reproduzierbarkeit der Messungen.

Von großer Wichtigkeit für die ganze vorliegende Untersuchung war die Frage nach der Reproduzierbarkeit der Messungen. Ergibt ein und dasselbe Präparat bei gleicher Konzentration, gleicher Temperatur und gleichem Viskosimeter usw. dieselbe viskosimetrische Abbildungskurve? Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuche ergaben zunächst sehr merkwürdige Resultate, die vielleicht am besten gleich an Hand eines ausführlicher gemessenen Beispiels geschildert seien.

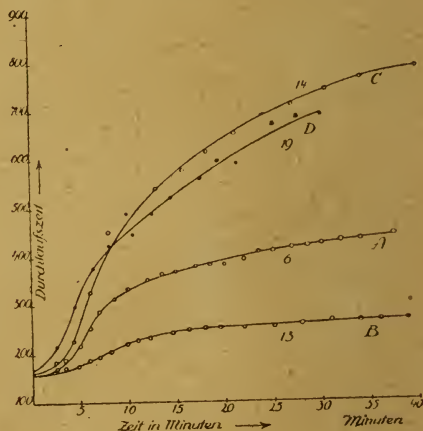


Fig. 6

Einfluß von Alter und Zerreiben.

- A gebeutelt, schwach zerrieben;
- B dasselbe Präparat nach 3 Tagen;
- C " " " 3 " nochmals stark zerrieben;
- D Präparat C, 24 Stunden im Exsikkator aufbewahrt.

In Fig. 6 stellt Kurve A die Abbildungskurve eines technischen Gipspräparates (TG1)

dar, welches vor der Benutzung in der Porzellanreibschale zunächst nur zum Zwecke besserer Gleichförmigkeit schwach zerrieben und dann durch ein Metallsieb gebeutelt wurde. Nach der Messung A wurde das Präparat in einem großen Wägeglaße mit eingeschliffenem Deckel aufbewahrt und nach 3 Tagen nochmals untersucht. Konzentration, Temperatur, Viskosimeter usw. waren dieselben. Es ergab sich Kurve B, das heißt eine ganz erhebliche Abnahme des hydraulischen Effektes nach 3 Tagen. Da das ursprüngliche Präparat zweifellos schon monatelang gelagert hatte und die Annahme nahe liegt, daß es hierbei einen Gleichgewichtszustand angenommen hatte, ergab sich die Möglichkeit, daß vielleicht durch das Zerreiben der Gips wieder in einen instabilen Zustand übergeführt worden war. Um diese Schlußfolgerung zu prüfen, wurde nunmehr dasselbe Präparat nochmals und zwar in einer Achatreibschale energisch zerrieben. Die wieder unter den gleichen Verhältnissen ausgeführte Viskosimetrie ergab nunmehr Kurve C. Der Gips zeigte also wieder einen außerordentlich starken hydraulischen Effekt, der weit über den des Ausgangszustandes A hinausging. Nunmehr wurde dieses Präparat im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt. Nach 24 Stunden ergab sich Kurve D, also wiederum eine gewisse, wennschon geringfügigere Abnahme des hydraulischen Effektes.

Diese (und andere) Versuche zeigen, daß mechanische Vorbehandlung, wie Reiben und das Altern derartiger frisch zerriebener Produkte von großem Einfluß auf die viskosimetrische Abbindungskurve und auf den viskosimetrisch gemessenen hydraulischen Effekt sind²⁴). Auf die Ursachen dieser Erscheinung wird im nächsten Abschnitt eingegangen werden. Für die Frage der Reproduzierbarkeit ist indessen die Feststellung von größter Wichtigkeit, daß man innerhalb relativ enger Grenzen (6—7 Proz.) konstante Resultate erhält, wenn man von bereits gealtertem, nur gesiebtem Gips ausgeht. Frisch zerriebener Gips ist mindestens eine Woche lang instabil, das heißt gibt zunehmend kleinere hydraulische Effekte.

Um ein Beispiel für die Reproduzierbarkeit zu geben, seien die nach 30 Minuten erhaltenen

²⁴) Ueber ähnliche Alterungserscheinungen im Sinne einer Abnahme des Abbindevermögens des Stuckgipses siehe bereits J. H. van't Hoff, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 45, 281 (1903), sowie A. Moye, *loc. cit.* S. 35.

maximalen Viskositätswerte von vier Messungen angeführt, die am unzerriebenen Präparat TGI zu ganz verschiedenen Zeiten gefunden wurden. Es ergaben sich die Zahlen (für 4 Proz. und 18°):

290 280 300 280 Fünftel Sekunden,
im Mittel also 284. Die maximale Abweichung beträgt 7,1 Proz., die Abweichung vom Mittel 5—6 Proz. Die Verfasser halten es durchaus für möglich, daß noch genaueres Arbeiten, z. B. Verwendung vollkommen trockener Pipetten und Viskosimeterröhren, Behandlung der Proben in der Schüttelmaschine und Messung erst nach einer Stunde usw. noch bessere Uebereinstimmung ergibt. Im übrigen sei noch auf Fig. 4 (Kurve 0°) verwiesen, in der zwei Messungen am selben Material wiedergegeben sind, nur mit dem Unterschied, daß im 2. Falle statt Wasser gesättigte Gipslösung als Dispersionsmittel verwendet wurde. Die Messungen stimmen innerhalb der Ablesungsfehler überein.

7. Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Abbindungsvorgang.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche legen den Gedanken nahe, daß der Dispersitätsgrad des Gipses eine erhebliche Rolle bei der viskosimetrischen Analyse des Abbindungsvorganges spielt. Denn Zerreiben wirkt zweifellos im Sinne einer Erhöhung dieser Größe und der entgegengesetzt wirkende Einfluß des Alterns könnte wenigstens teilweise darin bestehen, daß die Teilchen infolge von Luftfeuchtigkeit usw. allmählich wieder zusammenbacken. In der Tat ließ sich nun diese Rolle des Dispersitätsgrades sehr überzeugend durch folgenden Versuch demonstrieren.

Es wurde wieder ausgegangen vom technischen gealterten Präparat TGI, das aber nicht etwa in neu zerriebenem Zustande benutzt wurde. Dieses Präparat wurde nun durch Sieben mit Gaze verschiedener Maschenweite in 4—5 Fraktionen zerlegt. Die benutzten Siebe werden durch beistehende Tabelle IV gekennzeichnet²⁵):

Das ganze Gipsmuster wurde zunächst durch die Metallgaze gesiebt. Der hierbei zurückbleibende Siebrückstand wurde als gar zu grob und ungleichmäßig verworfen. Der durchgegangene Anteil bildete das Ausgangspräparat (Anfangsgemisch), das also zusammengesetzt war aus sehr verschieden großen Teilchen unterhalb einer Teilchengröße von 240 μ . Aus diesem

²⁵) Herrn Prof. Dr. C. Drucker sind wir für die Ueberlassung der wertvollen Proben von Müllergaze zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle IV.

	Metallgaze	Müllergaze Nr. 9	Nr. 13	Nr. 20
1. Nr. der Fraktion . . .	I	II	III	IV
2. Zahl der Maschen längs 1 cm	26	40	50	68
3. Maschenzahl auf 1 qcm	676	1600	2500	4624
4. Fadenstärke	7 Faden = 4 Maschen	3 Faden = 2 Maschen	Maschenbreite	Maschenbreite
5. Maschenbreite in cm .	7 : (11 × 26) = 0,024	3 : (5 × 40) = 0,0155	1 : (2 × 50) = 0,0100	1 : (2 × 68) = 0,0074
6. Mittlerer Durchmesser des „Durchganges“ = mittlerer Teilchen- durchmesser (d) in cm	0,024 bis 0,015 = 0,020 = 200 μ	0,015 bis 0,010 = 0,013 = 130 μ	0,0100 bis 0,0074 = 0,0087 = 87 μ	< 0,0074 = < 74 μ
7. Teilchenvolum (v) = d ³ in ccm	80 × 10 ⁻⁷	20 × 10 ⁻⁷	6,6 × 10 ⁻⁷	< 4,05 × 10 ⁻⁷
8. Teilchengewicht (g) = v × 2,6 (2,6 = spe- zifisches Gewicht von CaSO ₄ · ½ H ₂ O)* in g	208 × 10 ⁻⁷	52 × 10 ⁻⁷	17 × 10 ⁻⁷	< 10,5 × 10 ⁻⁷
9. Teilchenzahl (z) in 1 g Gips = 1 : g	48000	190000	590000	> 950000
10. Oberfläche (o) eines einzelnen Teilchens = 6 d ² in qcm	0,0024	0,0010	0,00046	< 0,00033
11. Gesamtoberfläche (O) der Teilchen in 1 g Gips = z × o, in qcm	115	190	270	> 320

* Mittel der Bestimmungen von J. H. van't Hoff, A. Møye u. a.

„polydispersen“ Gemisch wurden nun durch weitere Siebung vier Fraktionen erhalten, von denen wenigstens drei annähernd „monodispers“, d. h. gleichkörnig waren. Fraktion I bestand in dem Siebrückstand von Müllergaze Nr. 9, Fraktion II in dem Siebrückstand von Müllergaze Nr. 13, Fraktion III im Siebrückstand von Müllergaze Nr. 20 und Fraktion IV bildete schließlich den höchstdispersen Anteil, der auch noch durch Müllergaze Nr. 20 hindurchpassierte.

Alle Fraktionen wurden in fünfprozentiger Suspension, bei 18°, mit demselben Viskosimeter und am gleichen Tage untersucht. Die erhaltenen Resultate finden sich graphisch dargestellt in Fig. 7.

Es ergibt sich ein ungewöhnlich starker Einfluß des Dispersitätsgrades auf die viskosimetrische Abbindungskurve. Verglichen mit der mittleren Kurve des polydispersen Anfangsgemisches verlaufen die Kurven der ersten zwei größeren Fraktionen wesentlich tiefer. Umgekehrt steigt schon mit der nächsten Fraktion (mittlere Teilchengröße ca. 87 μ) der hydraulische Effekt außerordentlich stark an und wird schließlich bei der höchstdispersen Fraktion schon nach etwa 10 Minuten für das benutzte Viskosimeter unmeßbar groß. In der Tat war hier nach ca. 15 Minuten das Viskosimeterrohr

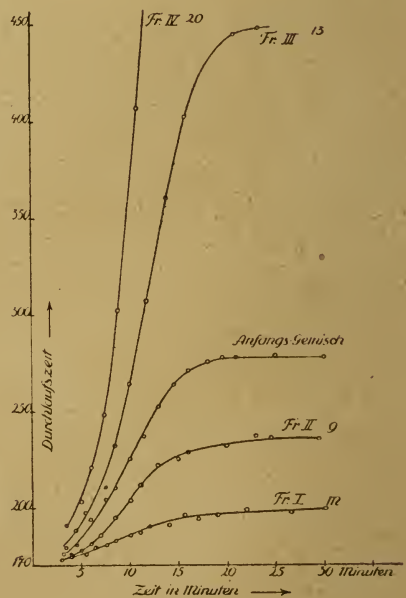


Fig. 7

völlig verklebt, die Suspension zu einer aus Flocken zusammengesetzten gallertartigen Masse „geronnen“. Würde man analog Fig. 3 und 5 die Abhängigkeit des hydraulischen Effektes vom

Dispersitätsgrad graphisch darstellen, so würde man eine Fig. 3 analoge Kurve erhalten, bei der also schon bei einer Teilchengröße von ca. $70\ \mu$ der hydraulische Effekt für die Messung unendlich groß geworden ist.

Diese Versuche zeigen deutlich, daß der Einfluß des Zerreibens tatsächlich auf eine Wirkung der größeren Zerteilung zurückzuführen ist und machen es wenigstens wahrscheinlich, daß der Einfluß des Alters umgekehrt in einem Zusammenbacken, d. h. einer Verringerung der durchschnittlichen Teilchengröße besteht. Die bemerkenswerte Größe dieses Einflusses ist vom technologischen Standpunkte aus nicht unerwartet. Es ist z. B. bekannt, daß „der Zement — gar nicht zu fein gemahlen werden kann“²⁶⁾, und daß die technischen Grenzen hier nur durch die Mahlkosten bestimmt werden. Wohl aber erscheint diese ungewöhnlich große Rolle des Dispersitätsgrades, welche derjenigen der Temperatur und der Konzentration mindestens an die Seite zu stellen ist, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus zunächst überraschend. Es ist zwar bekannt und gerade beim Gips gemessen worden, daß z. B. die Löslichkeit zunimmt mit abnehmender Teilchengröße. Diese Unterschiede liegen aber nicht nur in ganz anderer, nämlich viel kleinerer Größenordnung, sondern werden erst bei den allerfeinsten, mechanisch herstellbaren Gipspulvern deutlich. So gibt G. A. Hulett²⁷⁾ an, daß der Einfluß der Teilchengröße auf die Löslichkeit erst von einer Teilchengröße von $2\ \mu$ abwärts an meßbar sind. Während die gesättigte Lösung bei dieser Teilchengröße 15,33 Millimol im Liter enthält, ist bei einer Teilchengröße von ca. $0,3\ \mu$ die Löslichkeit 18,2 Millimol. Verglichen mit diesen Werten ist der Einfluß der Teilchengröße auf den Abbindevorgang geradezu enorm.

Zur besseren Uebersicht über diesen Einfluß variierenden Dispersitätsgrades auf die viskosimetrische Abbindevorgänge sind in Tab. IV auch einige Schätzungen und Berechnungen der Teilchengröße usw. mitgeteilt worden, wie sie sich aus den Maschenweiten der benutzten Siebe ergeben. Daß es sich hier um angenäherte Bestimmungen handelt ist ersichtlich und geht im Einzelnen aus der Tabelle hervor. Die Zahlen zeigen indessen, daß die Variation der Teilchengröße nur im grobdispersen Gebiet erfolgt, weit oberhalb der Dimensionen, bei denen z. B. die

Löslichkeit des Gipses abhängig vom Dispersitätsgrade wird. Freilich sei daran erinnert, daß andere physikalisch-chemische Eigenschaften, wie z. B. der Schmelzpunkt, nach P. Pawlow²⁸⁾ ebenfalls im mikroskopischen Gebiet deutliche Variationen mit der Korngröße zeigen.

Während diese Versuche vielleicht ein besonders schönes Beispiel für den Einfluß des Dispersitätsgrades schon in grobdispersen Dimensionen auf einen physikalisch-chemischen Vorgang darstellen, weisen sie gleichzeitig darauf hin, daß hier die Wirkung des Dispersitätsgrades jedenfalls nicht in einer Aenderung der molekulardispersen Löslichkeit des Gipses besteht. Dieser Schluß steht in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Befunden, daß weder bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit (37°), noch beim Abbindevorgang in gesättigter Gipslösung irgend eine „besondere“ Erscheinung viskosimetrisch wahrnehmbar wird.

8. Einfluß von Zusätzen auf den viskosimetrischen Abbindevorgang.

Die bekannte und auch aus den vorangehenden Versuchen wieder sich ergebende große Empfindlichkeit der viskosimetrischen Methode läßt von vornherein erwarten, daß auch der Einfluß von Zusätzen auf den Abbindevorgang sich auf diese Weise wird studieren lassen. Vielleicht liegt für diese Seite des Problems ein besonders methodisches Bedürfnis vor, da man z. B. die Feststellung des Zeitpunktes, an welchem ein Gipsbrei bei Fingerdruck fest erscheint, schwerlich als ein quantitatives Meßverfahren bezeichnen kann. Derselbe Einwand gilt für die etwas genauere technologische Bestimmungsmethode, nach der der Zeitpunkt festgestellt wird, bei dem eine Nadel unter bestimmtem Gewicht nicht mehr eindringt. Diese Methoden leiden weiterhin an dem prinzipiellen Fehler, daß eine stetige Veränderung wie das Abbinden durch einen „Punkt“ charakterisiert werden soll; dies wäre offenbar nur möglich bei strenger Uebereinstimmung sämtlicher Geschwindigkeitskurven. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung ist zunächst unbewiesen; es wird sich im Folgenden zeigen, daß sie beim Abbinden des Gipses durchaus nicht zutrifft. Gerade so wie im Falle kolloider Zustandsänderungen können die Abbindevorgänge schärfer nur auf kinetischem Wege studiert werden.

²⁶⁾ H. Kühl und W. Knote, Die Chemie der hydraulischen Bindemittel (Leipzig 1915), 249.

²⁷⁾ G. A. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 935 (1901).

²⁸⁾ P. Pawlow, Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 1 (1908); 74, 562 (1910). — Anm. b. d. Korr. Siehe indessen die eben erschienene Arbeit von F. Meißner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 110, 169 (1920).

Von den sehr mannigfaltigen Versuchen über den Einfluß von Zusätzen seien im Folgenden nur einige Proben wiedergegeben. Die Frage verdient eine eingehendere besondere Untersuchung, über die später berichtet werden soll.

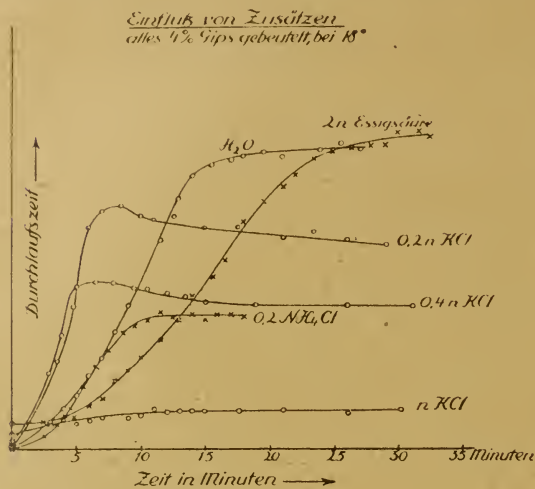


Fig. 8

In Fig. 8 sind nur einige wenige Kurven eingezeichnet worden, welche die große Verschiedenartigkeit solcher Einflüsse von Zusätzen zeigen sollen. Die Versuche sind alle am gleichen stabilen, nur durch Metallgaze gesiebten Präparat TGI in vierprozentiger Suspension und bei 18° angestellt.

Man beachte zunächst die „Normalkurve“, in Fig. 8 mit H_2O gezeichnet. Als Typus der Wirkung eines Neutralsalzes sind zunächst drei Versuchsreihen mit Kaliumchlorid wechselnder Konzentration eingezeichnet worden. Bei niedrigen Konzentrationen (0,2 und 0,4 norm.) bemerkt man zunächst eine deutliche Beschleunigung des Abbindevorganges; der Anstieg erfolgt erheblich schneller als bei der Normalkurve; die Zusätze wirken zunächst beschleunigend auf das Abbinden. Bemerkenswerter Weise liegt aber das früher erreichte Maximum wesentlich tiefer, der hydraulische Effekt ist erheblich kleiner als in reinem Wasser; die Kurven gehen viel zeitiger in annähernd horizontale Richtung über und zwar um so schneller, je mehr KCl zugesetzt wird. Beim Abbinden in einer normalen KCl-Lösung kommt es schließlich überhaupt nicht mehr zu einem deutlichen hydraulischen Effekt; die Kurve verläuft fast horizontal. Eigentümlich ist ferner, daß in verdünnteren KCl-Lösungen die Kurven nach Erreichung des Maximums sich wieder senken, und zwar in der 0,2 n Lösung ausgesprochener

als in der 0,4 n Lösung. Es sei hier angemerkt, daß auch das technisch minderwertige Präparat TGI einen solchen „Buckel“ zeigte, ein Hinweis darauf, daß diese Minderwertigkeit möglicherweise zum Teil in einer Verunreinigung durch Kochsalz usw. bestand²⁹⁾.

Noch stärker setzt ein Zusatz von 0,2 n Ammoniumchlorid den hydraulischen Effekt herab. Es ist dies darum interessant, weil Gips bekanntlich in Lösungen von Ammonsalzen erheblich stärker löslich ist als in reinem Wasser.

Einen annähernd entgegengesetzten Einfluß zeigt der Zusatz konzentrierter (2 n) Essigsäure; kleinere Konzentrationen beeinflussen die Abbindungskurve nur unwesentlich. Hier beobachtet man zunächst eine deutliche Verlangsamung des Abbindepvorganges. Die Kurve verläuft in viel gestreckter Form als die Normalkurve. Zugleich findet man aber in Fig. 8 schon angedeutet, was bei längerer Versuchsdauer deutlicher zum Vorschein kommen würde, daß der hydraulische Effekt in 2 n Essigsäure mindestens eben so groß, vermutlich aber noch etwas größer ist als in reinem Wasser.

Von anderen Einflüssen sei als besonders bemerkenswert noch der zugesetzter Gelatine hervorgehoben. Es ergab sich, daß bereits ein Zusatz von 0,2 Proz. Gelatine genügt, um den viskosimetrisch meßbaren Abbindevorgang (bei 4 Proz. Gips) vollständig zu unterdrücken. Schon von den ersten Minuten an bleibt der Viskositätswert konstant, wie folgende Zahlen zeigen:

3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5	Min.
224	224	224	223	223	224	223	224	
11,5	12,5	13,5	14,5	16,0	17,0	19,0	Min.	
226	224	226	225	224	224	224		

Ein sehr ähnliches Resultat ergab sich z. B. bei einem Zusatz von 20 Volumproz. Alkohol. —

Wie erwähnt, sollen diese Beispiele zunächst nur zeigen, daß die viskosimetrische Methode auch das Studium dieser interessanten Beeinflussungen des Abbindevorganges in bequemer Weise ermöglicht, und daß weiterhin die Kinetik des Abbindevorganges eine viel zu mannigfaltige Gruppe von Erscheinungen ist, als daß sie durch eine einzige Konstante bzw. durch einen „Punkt“ erschöpfend charakterisiert werden könnte.

²⁹⁾ In der Tat war eine positive Chlorion-Reaktion vorhanden.

9. Schlußbemerkungen.

Die vorliegende Mitteilung verfolgt in erster Linie den Zweck, Beiträge zur Aufklärung des phänomenologisch und technologisch wichtigsten Teilvorganges der Gipsabbindeung, die stetige Umwandlung flüssig-fest, zu bringen. Denn gerade dieser Uebergang ist das Charakteristische und Eigentümliche, das die Auslösung der Uebersättigung des Gipses von anderen gleichgewichtstheoretisch analogen Fällen unterscheidet. Trotz der Wichtigkeit dieses Teilvorganges ist seine Untersuchung bisher vernachlässigt worden, offenbar aus Mangel an einer geeigneten Methode. Die voranstehend beschriebenen Versuche sollen zunächst zeigen, daß wir in der Viskosimetrie von Gips-Suspensionen eine bequeme und empfindliche, dazu noch kinetische Methode zur Untersuchung des Abbindevorganges besitzen³⁰⁾.

Das zweite weitere Ziel der Untersuchungen sollte in der Beantwortung der Frage bestehen, ob kolloidchemische Vorgänge auch beim Abbinden des Gipses eine Rolle spielen, wie dies in der Literatur bereits mehrfach als Vermutung ausgesprochen worden ist. Wie hervorgehoben, soll die theoretische Verarbeitung des vorliegenden sowie weiteren inzwischen erbrachten experimentellen Materials in einer späteren Mitteilung erfolgen. Nur darauf sei schon hingewiesen, daß das allgemeine phänomenologische Bild, wie es durch die stetig verlaufenden, charakteristischen, viskosimetrischen Abbindekurven, ihre Variationen mit Konzentration, Temperatur, Dispersitätsgrad, Zusätzen usw. gegeben wird, stark dafür spricht, daß ein ebenfalls stetiger Kolloidvorgang, wie z. B. die Abscheidung einer vielleicht nur dünnen Gelschicht, ein integrierender Vorgang bei der Abbindeung ist. Zum mindesten erscheint es angesichts der hier mitgeteilten Versuche als sehr fraglich, ob die Zurückführung des Abbindeprozesses allein

³⁰⁾ Die Frage liegt nahe, ob auch die Abbindevorgänge der anderen hydraulischen Stoffe, besonders diejenigen des Zementes, in gleicher Weise viskosimetrisch untersucht werden können. Die bisherigen Versuche haben ergeben, daß dies grundsätzlich wohl möglich erscheint, daß man aber ganz andere Konzentrationen, Temperaturen und vor allen Dingen Versuchszeiten anwenden muß. Letzteres entspricht der bekannten Tatsache, daß die Abbindevorgänge des Zementes usw. sich u. U. auf Tage und Wochen erstrecken. Man muß daher z. B. 30—40 prozentige Suspensionen tagelang im Schüttelapparat halten, bekommt aber dann ebenfalls viskosimetrische Effekte, wenschon nach den bisherigen Versuchen nicht von der ungewöhnlichen Deutlichkeit wie beim Gips.

auf einen Kristallisationsvorgang zur Erklärung ausreicht.

Was sodann die Frage der Berechtigung der Anwendung allgemein dispersoid-chemischer Gesichtspunkte auf das Abbindeproblem anbelangt, so erledigt sich diese mit dem Hinweis, daß die hier entwickelte experimentelle Methodik eine unmittelbare Frucht dieser Betrachtungsweise ist.

10. Zusammenfassung.

1. Es wird darauf hingewiesen, daß für die Erklärung des technologisch und phänomenologisch wichtigsten Teilvorganges beim Abbinden des Gipses, dem stetigen Uebergang eines flüssigen Körpers in einen festen, gleichgewichtstheoretische Untersuchungen nicht ausreichen, sondern daß noch andere Gesichtspunkte herangezogen werden müssen. Als solche bieten sich insbesondere dispersoid- und kolloidchemische Gesichtspunkte an, wie schon früher von A. Cavazzi, Wo. Ostwald, J. Traube vermutet wurde. Es fehlte bisher eine geeignete quantitative kinetische Methode zum Studium des Abbindeprozesses und damit auch zum einwandfreien Nachweis der Beteiligung kolloidchemischer Prozesse an diesem hydraulischen Vorgang.

2. Es wurde gefunden, daß die Viskosimetrie von Gips-Suspensionen (z. B. 3—5 Proz.) eine sehr bequeme und empfindliche quantitative Methode zum Studium des Abbindevorganges ist. Derartige Suspensionen von technischem wie im Laboratorium hergestellten chemisch reinem gebranntem Gips zeigen innerhalb der ersten halben Stunde einen starken S-förmigen Viskositätsanstieg (viskosimetrische Abbindekurve).

3. Die Gipskonzentration ist von erheblichem Einfluß, insofern als die Differenz zwischen End- und Anfangsviskosität (der viskosimetrische hydraulische Effekt) außerordentlich stark mit der Konzentration ansteigt (ähnlich wie bei Gelatinelösungen).

4. Ebenso stark beeinflußt die Temperatur den viskosimetrischen Abbindevorgang. Bei 60, praktisch auch schon bei 37° (Löslichkeitsmaximum des Gipses) findet viskosimetrisch z. B. in zweiprozentiger Suspension keine Abbinde mehr statt. Umgekehrt ist der Viskositätsanstieg am größten bei 0°.

5. Zerreiben und Altern frisch zerriebener Präparate sind von großem Einfluß auf die viskosimetrische Abbindekurve; frisch zerriebene Präparate zeigen einen wesentlich größeren hy-

draulischen Effekt als unzerriebene und gealterte. Die nähere Untersuchung zeigt, daß hier ein auffällig großer Einfluß des Dispersitätsgrades schon innerhalb mikroskopischer Dimensionen vorliegt. Durch fraktionierte Zerlegung mit Sieben bzw. mit Müllergaze verschiedener Maschenweite wurde gezeigt, daß höher disperse Fraktionen bei gleicher Konzentration einen unvergleichlich viel größeren hydraulischen Effekt ergeben, als gröbere Fraktionen.

6. Auch der wichtige Einfluß von Zusätzen auf den Abbindungsvorgang kann bequem viskosimetrisch studiert werden. KCl beschleunigt in kleineren Konzentrationen (z. B. 0,2 n) den Abbindungsvorgang, ergibt aber zum Schluß

einen kleineren hydraulischen Effekt als reines Wasser. Konzentrierteres z. B. n KCl unterdrückt dagegen praktisch den Abbindungsvorgang in der Suspension. Umgekehrt verlangsamt 2 n Essigsäure viskosimetrisch die Abbindung, ergibt aber einen etwas höheren hydraulischen Endeffekt. Schon 0,2 Proz. Gelatine, ebenso 20 Volumprozent Alkohol unterdrücken den viskosimetrischen Abbindungsvorgang vollständig usw.

7. Die theoretische Verarbeitung des vorliegenden, sowie weiteren experimentellen Materials wird später gegeben werden.

Leipzig, Februar 1920

Physik.-chem. Institut.

Referate.

Arbeiten technischen Inhalts.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Ragg, M., **Betrachtungen über den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken.** (Farbenztg. 24, 1308, 1919.)

Die Erklärung der Runzelbildung durch Wolff wird angezweifelt. Auch eine Runzelung durch Volumzunahme der oberen Schicht ist unwahrscheinlich. Im Rot ist die Wärmewirkung nicht zu vergessen. Gewisse schwarze Teeranstriche werden im direkten Sonnenlicht rasch matt durch feine Runzeln und Falten. Oxydationen sind hierbei unwahrscheinlich. Vielleicht treten Schrumpfungen in den tieferen Schichten durch Entweichen von flüchtigen Bestandteilen infolge der Erwärmung ein. R. E. Lg.

Sammet, C. F., **Relative Viskosität der Oele bei Zimmertemperatur.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 10, 632, 1918.)

Die Weite der kapillaren Ausbreitung von 0,5 cm großen Oeltropfen auf einem horizontalen Filtrierpapier ohne Unterlage wird verglichen. R. E. Lg.

Schrauth, W., **Neue Lösemittel für die Fabrikation von Schuhcremes und Bohnermassen.** (Chem.-techn. Fabr. 16, 143, 1919.)

Statt des Karnaubawachses läßt sich Montanwachs verwenden. Als Ersatz des Terpentinöls hat sich Tetralin bewährt. Es ist ein Hydrierungsprodukt des Naphthalins. R. E. Lg.

Schulz, F., **Die Abfallaugen und Abfallwässer der Erdölverarbeitung.** (Petroleum 14, 654, 1919.)

Mit Fe-, Al-, Ca- und Mg-Salzen bilden die Erdsäuren unlösliche Seifen. Diese bilden im Oel dickflüssige Emulsionen. Die beim Mischen mit Wasser entstehende Milch kann nur durch Ansäuern geklärt werden. R. E. Lg.

Schwalbe, G., **Verfahren zum Füllen von Seifen mit Pflanzenstoffen, wie Holzmehl oder dgl.** (Seife 4, 5, 1919.)

Notwendig ist eine Verteilung der Pflanzenstoffe bis zu einem unfühlbaren Pulver. Mit rein mechanischen Mitteln ist dies kaum zu erreichen. Nach einem patentierten Verfahren wird das Material zuerst

durch Behandlung mit warmen Säuren spröde gemacht. Dann läßt es sich gut vermahlen. R. E. Lg.

Treub, J. P., **Die Verseifung von Fetten.** (Journ. de Chim. phys. 16, 107, 1918.)

Die Verseifung eines in Wasser emulgierten Fettes findet ausschließlich an der Grenzfläche der beiden Phasen statt. Deshalb wird die Verseifung beeinflusst vom Grade der Adsorption der verschiedenen Glyceride auf der Grenzfläche. In alkalischer Lösung übertrifft die Oberflächenspannung des Trilaurins diejenigen des Di- und Monolaurins. In neutralen und sauren Lösungen besitzt Monolaurin eine erheblich kleinere Oberflächenspannung. Tri- und Dilaurin verhalten sich in dieser Beziehung gleich. Ihre Adsorption auf der Grenzfläche während der Verseifung geht parallel mit der Verminderung der Grenzflächenspannung. R. E. Lg.

Utz, **Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- oder Lackherstellung benutzten Rohstoffe usw. im Jahre 1917.** (Farbenztg. 24, 441, 511, 1919.)

Ein Preisausschreiben für Leinölersatz war erfolglos. O. Röhm empfiehlt dafür Lösungen von polymeren Acrylsäureestern. Dieser ist noch zäher und rascher trocknend als trocknende Oele. — Chromgelb und Zinkgelb bewirken nach E. W. Boughton eine raschere Oxydation an der Luft bei einer dünnen Leinölschicht als Chinaclay. Aber letzteres wirkt stärker bei der Aufbewahrung in teilweise gefüllten Behältern. — Amtlich wird Leinölfirnis in Amerika folgendermaßen geprüft: Aufguß desselben auf eine 30° geneigte Glasplatte. Das Hängengebliebene muß bei 15—25° in 12 Stunden ohne Klebrigkeit trocken sein. — Ein Firnisersatz besteht aus 100 g Kasein, 20 g Seifenlösung (1—10 Proz.), 20 g gelöschten Kalk. Nach der Durchknetung werden 20 g Terpentinöl und etwas Wasser zugesetzt. — E. E. Ware und C. L. Schumann fassen die Bildung von festem Holzöl als Gel-Bildung auf. Die Gel-Bildung braucht jedoch nicht unbedingt die Polymerisation des Oels zu begleiten. — Azetylzelluloselösungen werden nach D. R. P. Nr. 296206 des Vereins für chemische Industrie gleichzeitig zur Porenfüllung und Politur von Holz benutzt. So kann kein Füllstoff allmählich wieder durch die Politur dringen und den Glanz zerstören. Auch Zusatz von Oelen

oder anderen Gleitmitteln ist bei den Azetylzellulosen unnötig. R. E. Lg.

Vollmann, H., **Ueber den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken.** (Farbenztg. 24, 1427, 1919.)

Verfasser ist mehr zur Annahme der Wolff'schen Hypothese gestimmt. Die von Ragg betonte Wärmewirkung wird abgelehnt. Versuche fehlen aber auch hier. R. E. Lg.

Wegner, M., **Fettsäure- und Harzsäurebestimmung in leimhaltigen Waschmitteln.** (Chem. Umschau u. Fette, Öle usw. 24, 156, 1917.)

Der die Analyse störende Leim wurde vorher durch Pankreatin oder das pankreatinhaltige Waschmittel „Burnus“ verdaut. R. E. Lg.

Wolff, H., **Die Einwirkung sauerstoffhaltigen Wassers auf Lackanstriche.** (Farbenztg. 24, 961, 1919.)

Selbst die mit ziemlich säurewiderständigen Lacken bestrichenen Eisenbleche sind dadurch nicht vor der Einwirkung sauerstoffreicherer Wassers geschützt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Permeabilität der Lackschicht für das Gas. Infolge dieser bilden sich an einzelnen Stellen mikroskopische Rostpünktchen. Durch lokale Hochhebung der Lackschicht wird dort der weitere Zutritt des Sauerstoffs begünstigt. [Herzfeld und Klinger (Biochem. Zeitschr. 93, 330, 1919) nehmen eine teilweise peroxyartige Bindung des in Wasser gelösten Luftsauerstoffs an. Ref.] R. E. Lg.

Wolff, H., **Ueber den Einfluß farbigen Lichtes auf das Trocknen von Lacken.** (Farbenztg. 24, 1119, 1919.)

Ein neuer Faktor für das runzelige Auftrocknen von Lacken: das farbige Licht. In farblosem, blauem und grünem Licht trocknete ein fetter neutraler Kopalack vollkommen glatt auf. In gelbem Licht wurde die Schicht etwas runzelig, in orangem und rotem noch mehr. In rotem wurde die Schicht sogar etwas rissig. Zusatz entsprechender Farbstoffe zum Lack selbst wirkt ebenso.

Bei der Erklärung geht Wolff von folgender Beobachtung aus: Er hatte mit Leinöl getränkte Papierblätter aufeinander gepreßt und der Luft ausgesetzt. Nach gewissen Zeiten wurde das Öl der einzelnen Lagen untersucht. Die äußeren Schichten waren stark oxydiert, die inneren anfangs polymerisiert und im Laufe der Zeit stärker oxydiert. Bei den kurzwelligen Strahlen wird an der Oberfläche eine rasche Oxydation und im Innern eine rasche Polymerisation durch das aktinische Licht eintreten. Beides führt zu einer Volumveränderung in gleichem Sinne. Zu einer Verschiebung der verschiedenen Schichten ist kein Grund vorhanden. Bei wenig aktinischem Licht verläuft dagegen die Polymerisation im Innern langsamer als die Oxydation außen. Dadurch entstehen Spannungen und Runzeln. R. E. Lg.

m) *Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*

Anders, H. G., **Untersuchung von Eierkognak und Eierlikör.** (Korresp. d. Abt. f. Trinkbranntwein u. Likörfabr. am Inst. f. Gärungsgew. 5, Nr. 3, 2, 1914.)

Von einem Vorprüfer war behauptet worden, ein gewisser Eierkognak sei durch Gelatinezusatz verfälscht. Er hatte sich durch den positiven Ausfall von Reaktionen, die von Gelatine herrühren konnten, in Wirklichkeit aber durch den rechtmäßigen Eiweißgehalt bedingt waren, irreführen lassen. Proben, bei welchen absichtlich Gelatine zugesetzt war, verhielten sich ganz anders.

Bringt man die Eiweißstoffe durch Erwärmen unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder Asaprol zur vollständigen Ausfällung, wobei Gelatine unbeeinflusst bleibt, so kann man letztere im Filtrat durch etwas Gerbsäure niederschlagen. R. E. Lg.

Anonym, **Ueber Zahnpulvermittel.** (Chem.-techn. Industrie 1, Nr. 4, 1917.)

In England ersetzt man in den hauptsächlich aus sehr fein verteilter Kreide bestehenden Zahnpulverpasten das Glycerin vielfach durch Rohrzucker oder Glukose. R. E. Lg.

Anonym, **Vaselinereinigung.** (Chem.-techn. Industrie 3, 300, 1918.)

Nach der Behandlung mit H_2SO_4 folgt eine Entfärbung durch Adsorption auf Spodium, Kaolin oder Aluminiumsilikat. R. E. Lg.

Anonym, **Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. II. Halbjahr 1918.** (Pharmaz. Ztg. 64, 40, 1919.)

Von kolloiden Präparaten finden sich darunter: „Choleramint“ (Moreau), ein internes Boluspräparat in Tablettenform für infektiöse Magendarmprozesse. Aus Bolus alba, Oleum Menthae piperitae und Saccharin. — „Steriles trockenes Collargol“ (v. Heyden). — „Delegon“ (Bayer), kleine Stäbchen mit 2 Proz. Protargol in einem physiologisch indifferenten Körper, gegen Gonorrhoe. — Ibol (Merck), ein pulverförmiges Wundmittel aus Jodkohle, Bolus und Talk. R. E. Lg.

Anonym, **Ueber die Reinheitsproben des Talkums.** (Seifensieder-Ztg. 46, 140, 1919.)

Viele Pharmakopöen verlangen die Freiheit von HCl-löslichen Bestandteilen. Jedoch enthalten fast alle Handelspräparate $CaCO_3$. Richtiger ist das Verlangen des D. A. B. 5: „Beinahe unlöslich in Wasser und Säuren“. Man könnte auch verlangen: Nach Abkochung von 1 g Talkum mit 25 ccm n HCl sollen zur Rücktitrierung mindestens 22 ccm n KOH verbraucht werden. R. E. Lg.

Auer, A., **Weiteres über qualitativ unzureichende Ernährung.** (Biochem. Zeitschr. 93, 1, 1919.)

Ogleich beim scharfen Trocknen der Kartoffeln kein Verlust an Eiweiß, Stärke oder Salzen eintreten kann, wird deren Suffizienz bei der Herstellung von Kartoffelflocken stark geschädigt. [Vgl. dazu H. Boruttau, Koll.-Zeitschr. 22, 173, 1918. — W. Völtz, Biochem. Zeitschr. 93, 101 (1919) dagegen findet eine größere Ausnutzung der Trockenhefe im Vergleich zur frischen, lebenden Hefe. Hier erklärt sich dies durch einen größeren Widerstand der letzteren Zellen gegen die Verdauungsenzyme. Ref.] R. E. Lg.

Bandoli, **Gutklebende Pflaster.** (Pharmaz. Ztg. 63, 451, 1918.)

Die Aufbewahrung in einer Benzolatmosphäre hilft nicht bei gestrichenen Pflastern, die mit künstlichem oder Kautschuk-Ersatz hergestellt sind. Dagegen soll eine Benzol-Chloroform-Atmosphäre helfen. R. E. Lg.

Ditmar, R., **Die Herstellung kosmetischer Artikel, Gelees.** (Chem.-techn. Ind. 1917, Nr. 8.)

Diese Gelees für die Hautpflege bestehen in der Hauptsache aus Glycerin mit Honig oder Glukose, dem etwas Gelatine, Gelose oder Tragant zugesetzt ist. R. E. Lg.

Fischer, K. A., **Herstellung hochprozentiger Lösungen von Lezithin in Ölen und Fetten.** (Pharmaz. Ztg. 64, 111, 1919.)

Diese Emulgierung wird nach D. R. P. Nr. 286061 durch Zusatz von hochmolekularen Fettsäuren (z. B.

Oelsäure) und Alkohol vermittelt. Der Alkohol wird nachher durch Verdunstung ausgetrieben. R. E. Lg.

Grafe, V., **Ueber Kaffee und Kaffee-Ersatz.** (Chem.-techn. Industrie 1, Nr. 35, 1917.)

Nach J. Traube vermögen alle Substanzen, welche die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen, den Organismus zu schädigen. Auf Anregung von Grafe hat Traube starken Kaffee und Tee im Stalagmometer verglichen. In einem Apparat, in dem die Tropfenzahl des reinen Wassers 53 war, war diejenige des Kaffees 71 und des Tees 53,5 Tropfen. Daraus wird gefolgert: „Tee ist zweifellos das gesündere von beiden Genußmitteln“. [Daß der Tee nach einer derartigen Bestimmungsart kaum schädlicher als Wasser sei, wagt Verfasser doch nicht zu sagen.] R. E. Lg.

Gerasimow, A. F., **Herstellung von Kollargol.** (Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 251, 1916.)

Es wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: 5 g Albumin werden in einer Auflösung von 0,75 g NaOH in 25 g Wasser durch Schütteln gelöst. Die bei einstündigem Erhitzen im Wasserbad entstehende schwache flockige Abscheidung wird durch Filtrieren entfernt. Andererseits wird eine wässrige Lösung von 10 g AgNO_3 durch KOH gefällt. Das entstandene Ag_2O wird fünfmal durch dekantierende Auswaschen gereinigt. Darauf wird es in die Albuminlösung eingetragen. Nach Verdünnung auf 200 ccm erwärmt man das Gemisch eine Stunde lang auf dem Wasserbad. Einige Tropfen konzentrierter Essigsäure bewirken eine Fällung des kolloiden Silbers in der abgekühlten Flüssigkeit. Nach sechsmaligem Waschen mit äußerst schwach NaOH haltigem Wasser wird der Niederschlag vorsichtig getrocknet. Das blaue Pulver enthält etwa 75 Proz. Ag. R. E. Lg.

Grünhut, L., **Die Verwendung von Mineralstoffen bei Backpulvern.** (Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genußm. 35, 37, 1918.)

Der säurespendende Anteil des Pulvers soll sich nicht schon vor deren Verwendung beim Lagern mit dem NaHCO_3 umsetzen. Das ist aber besonders bei Verwendung des hygroscopischen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ der Fall. Deshalb setzt man Neutralstoffe zur Trennung der einzelnen Pulvertellen zu. Stärke war während des Kriegs verboten. Grünhut führt noch CaSO_4 , Bolus usw. auf, die jetzt auch verboten sind. Durch 10 Proz. CaCO_3 wird die Haltbarkeit noch nicht wesentlich, durch 20 Proz. dagegen merkbar erhöht. (Mehr ist jetzt nicht erlaubt.) Grünhut möchte den weißen Bolus für verwendungsfähig erklärt wissen. Denn er wird ja selbst Säuglingen täglich bis zu 15 g zu Zwecken der Adsorptionstherapie gegeben. Der Dispersitätsgrad des CaCO_3 (ob gefällt oder ob gemahlene Kreide) spielte bei seinen Versuchen keine Rolle. R. E. Lg.

Hamilton, H. C., **Welches Desinfektionsmittel ist für klinische, chirurgische und sanitäre Zwecke am verwendbarsten?** (Amer. Journ. of Pharm. 87, 315, 1915.)

Diejenigen Kohlenteerdesinfektionsmittel, welche beim Verdünnen mit Wasser Emulsionen bilden.

R. E. Lg.

Heidelberger, C., **Kieselsäure-Deckpuder als Verbandstoffsparrer.** (Apotheker-Ztg. 33, 532, 1918.)

Trockene kolloide SiO_2 bildet mit den Wundsekreten eine abschließende Paste. Auch zu Massagezwecken ist sie verwendbar. Denn sie läßt sich auf der Haut wie Fett verreiben. R. E. Lg.

Heiduschka, A., u. J. Schmid, **Die chemischen Vorgänge bei der Herstellung des Opium-Extrakts**

unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches 5. (Arch. d. Pharm. 254, 397, 1916.)

Die im Vakuum hergestellten Extrakte unterscheiden sich vorteilhaft durch eine klare Löslichkeit in Wasser von den nach dem D. A. B. hergestellten, die mit Wasser trübe Lösungen geben. — Carles (Journ. de Chim. et Pharm. 1913, 215) gab an, daß die Trübe der letzteren durch Harz bedingt sei. Die Verfasser erklären sie durch Huminsubstanzen. Die Bildung der letzteren wird infolge stärkerer Oxydation befördert bei dem vom D. A. B. geforderten fortwährenden Umrühren. R. E. Lg.

Herxheimer, K., u. E. Nathan, **Ueber glyzerinfreie Schüttelmixturen: Cremor Zinci u. Lac Zinci.** (Dermatol. Wochenschr. 24, 449, 1917.)

lanolin, Vaseline oder Vaselineöl wird mit einer geringen Menge Cetyltester versetzt und mit soviel Wasser emulgiert, daß eine fünfprozentige gleichmäßige Fettemulsion entsteht. Diese bildet die Grundlage zur Herstellung der Schüttelmixturen. Cremor Zinci besteht aus 2 Teilen dieser Emulsion und je 1 Teil ZnO und Talkum; Lac Zinci aus 3 Teilen der Emulsion und 1 Teil ZnO . R. E. Lg.

Jermstadt, A., u. A. Gaule, **Ueber das Verhalten des Zinns gegen destilliertes Wasser und wässrige medikamentöse Lösungen.** (Schweiz. Apotheker-Ztg. 1919, Nr. 7 und 8.)

Die Widerstandsfähigkeit des Metalls der Zinntuben gegen die gebräuchlichen Arzneimittellösungen wurde untersucht. Mit Ausnahme der 0,35prozentigen Lösung von Natrium arsenicum führte keine derselben zur Bildung einer echten oder kolloiden Lösung des Metalls. R. E. Lg.

Kalle, **Darstellung therapeutisch wirksamer, kolloider Quecksilberpräparate.** (Pharmaz. Ztg. 64, 111, 1919.)

Nach D. R. P. Nr. 286414 werden Albuminoide (z. B. Glutin), Gummi, Dextrin oder Pflanzenschleime bei der Reduktion des Quecksilbers aus seinen Salzen als Schutzkolloide verwandt. R. E. Lg.

Koller, L., **Ueber neuere Verfälschungen und Verschlechterungen von Drogen. VII.** (Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins 1918, Nr. 47.)

Bei der mikrochemischen Bestimmung von Morphin im Opium durch angesäuertes Quecksilberchlorid-Jodkalium ist folgendes zu beachten: Bei Anwesenheit von viel Füllstoff kann sich das Morphin durch Adsorption auf letzterem der Reaktion entziehen. In morphindurchtränktem Holzmehl muß der Gehalt an Morphin 2 Proz. erreichen. Sonst hindert die Adsorption das Sichtbarwerden der Reaktion. Eine wässrige Morphinlösung läßt sie schon bei 40 mal geringerer Konzentration erkennen. Die Nichtbeachtung der Adsorption kann überhaupt zu schweren Irrtümern Anlaß geben: Ein im Zellsaft der lebenden Pflanze gelöster Stoff konnte sich z. B. gut nachweisen lassen. Nach dem Absterben kann er durch Verteilung über das ganze Gewebe von den Zellwänden adsorbiert sein. Die Reaktion ist dann nicht mehr sichtbar. R. E. Lg.

Langér, A., **Glyzerinersatz.** (Apotheker-Ztg. 31, 314, 342, 1916.)

Die gewöhnlich verwendeten schleimigen Stoffe geben zwar eine hohe Viskosität, jedoch nur eine geringe Dichte. Hohe Dichten erzielt man mit starken Lösungen von hygroscopischen organischen K-Salzen. R. E. Lg.

Lindet, L., **Einfluß des Mineralstoffgehalts der Kaseine auf deren Löslichkeit.** (Compt. rend. 159, 122, 1914.)

Mit der Verminderung der Salze nimmt die Löslichkeit der Kaseine im Serum und Wasser zu. Kalkentzug durch Essigsäure macht das unlösliche Kasein α bei Erreichung der neutralen Reaktion bis zu 0,4 Proz. löslich. In Gegenwart der Alkalisalze des Serums löst sich dieses kalk- und phosphorsäurefreie Kasein dann bis zu 2,8 Proz. [Vgl. Koll.-Zeitschr. 15, 135, 136, 1914.] R. E. Lg.

Lindner, P., Die Aleuronschicht des Getreidekorns, eine höchst ergiebige Fett- und Eiweißquelle. (Wochenschr. f. Brauerei 1918, Nr. 37.)

Trotz des großen Oelgehalts der Aleuronzellen läßt sich dieses darin nicht ohne weiteres mit Sudan III oder Osmiumsäure nachweisen. Bei der Erklärung stützt sich Verfasser auf M. H. Fischer u. O. Hooker (Koll.-Zeitschr. 18, 242, 1916): Der Dispersitätsgrad des Fetts ist zu hoch. Man braucht nicht mit Rubow eine Lösung des Fetts durch den Alkaligehalt der Zellen anzunehmen. R. E. Lg.

Lüning, O., Die Rolle des Kalziumkarbonats im Backpulver. (Chem.-Ztg. 42, 121, 1918.)

Im $\text{NaHSO}_4 + \text{NaHCO}_3 = \text{Backpulver}$ soll das CaCO_3 das NaHSO_4 mit einer dünnen Gipsmembran überziehen. Dadurch soll beim Lagern die Reaktion mit dem NaHCO_3 verzögert werden. [Sulfate sind jedoch inzwischen in Backpulvern verboten worden. Ref.] R. E. Lg.

Mannich, C., Ueber die Adsorbierbarkeit der Digitalisblätter-Glykoside. (Ber. d. Deutsch. pharmaz. Ges. 1919, Heft 2.)

Die hohe Adsorbierbarkeit derselben muß bei der Bereitung der Lösungen unbedingt berücksichtigt werden. R. E. Lg.

Meyer, E., Die Aktivglykoside von Digitalisblättern verschiedener Abstammung und einiger Galenika des Handels in quantitativer Messung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 81, 261, 1917.)

Die hier beschriebenen, sehr eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse erwecken den Verdacht, daß hier kolloidchemische Vorgänge eine Rolle spielen. Gitalin und Digitoxin, die man als chloroformlöslich ansieht, lassen sich aus den frischen oder getrockneten Blättern nicht mit Chloroform ausziehen. Verfasser rechnet damit, daß sie darin in einer chloroformunlöslichen Verbindung vorhanden sind. Aber diese Glykoside gehen auch dann (reversibel) in die chloroformunlösliche Form über, wenn man ihre Lösung in kaltem Wasser eintrocknet. R. E. Lg.

Nöhring, R., Ein therapeutisch wirksames Präparat aus der Galle. (Pharmaz. Ztg. 64, 54, 1919.)

Nach diesem D. R. P. Nr. 280108-Verfahren werden 100 g Galle mit 100 g Wasser verdünnt und mit 20 g HCl versetzt. Darauf Entfärbung mit Tierkohle. Dazu NaOH bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Die wirksame Substanz scheidet sich in Form eines kolloiden Niederschlags ab. R. E. Lg.

Piorkowski, Die Ausnutzung der Algen und Flechten als Hilfs- und Ersatzmittel für pharmazeutische Zwecke. (Ber. d. Deutsch. pharmaz. Ges. 26, 192, 1916.)

Z. B. zur Herstellung von Salbengrundlagen, von Oelemulsionen, als Ersatzmittel für Glycerin, zur Streckung der Seife. R. E. Lg.

Rabow, S., Uebersicht über die im Laufe des Jahres 1918 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten, einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel. (Chem.-Ztg. 43, 73, 87, 99.)

Darunter Kolloidchemisches: „Alutan“, ein kolloides Aluminiumhydroxyd als Antidiarrhoicum. „Antilax“, zu gleichem Zweck, liefert beim Kochen mit Wasser eine Art Pudding. — „Gonostyli“, in Wasser zergehende Stäbchen aus indifferentem Grundkörper mit Arzneimitteln. R. E. Lg.

Sachs, Th., Lotional. (Pharm. Ztg. 63, 452, 1918.)

Eine fettlose Salbengrundlage aus gefällttem, voluminösem Aluminiumhydroxyd, welche jetzt auch gegen Bartflechte verwendet wird. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Kleines Praktikum der Kolloidchemie. Von Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, mitbearbeitet von Paul Wolski, 159 S. m. 14 Abb. (Dresden, Theodor Steinkopff 1920.) Kart. M. 15.—

Endlich haben wir das, was so lange nottat: Die eingehende Beschreibung von (168) Versuchen, welche in alle Gebiete der Kolloidchemie einführen. Alle Vorschriften sind von Wo. Ostwald gründlich durchgeprobt; P. Wolski hat sie kontrolliert und teilweise durch eigene Verfahren ergänzt. Neben der Sicherheit des Gelingens hat stets die Einfachheit der Ausführung die Auswahl beherrscht. So wird die Verwendung des Spalt-Ultramikroskops empfohlen, „das zwar nicht ein so hohes Auflösungsvermögen hat wie z. B. der Kardivid-Kondensor, indessen so vielseitige kolloidchemische Anwendungen erlaubt, daß Verf. es besonders zur Einführung in das Studium der Ultramikroskopie den anderen Systemen bei weitem vorzieht“. Die rechte Mischung von vollkommener Verlässlichkeit und Einfachheit wird deshalb auch den im Vorwort geäußerten Wunsch zur Erfüllung bringen: „daß die Schrift nicht nur dem Anfänger, sondern auch dem Forscher und Lehrer von Nutzen sein könne“. Daneben wird ihm auch eine große Gruppe von Technikern dankbar sein. Ich greife nur die Versuche 133 bis 136 über die Adsorption in der Grenzfläche Flüssig-Flüssig heraus. Jeder Erzaubereiter, der sich an die jetzt so überaus wichtig gewordene Flotation heranmacht, sollte mit diesen Versuchen beginnen. Für den Photochemiker ist u. a. die von Wolski gefundene Herstellung verschiedenfarbiger Silbersole (Versuch 47) von Bedeutung usw. Sehr geschickt ist die Art des Hinweises auf die kleinen, vom Anfänger meist nicht beachteten „Nebenumstände“, welche den Erfolg erheblich modifizieren können, z. B. bei Viskositäts- und Erstarrungspunktbestimmungen von Gelatinelösungen. Hier geben gerade diese „störenden“ Momente Anlaß zu kleinen Nebenversuchen. — Das übliche Bedauern wegen des Fehlens eines alphabetischen Inhaltsverzeichnisses soll hier nicht betont werden. Denn einerseits wird es für den Benutzer des Buchs (gleichgültig ob Anfänger oder Lehrer) zweckmäßig sein, gerade diese Reihenfolge beizubehalten. Und andererseits gibt das nach den Versuchen angeordnete Inhaltsverzeichnis einen guten Ueberblick. Der Referent hat jedoch bei Anlagen von alphabetischen Verzeichnissen gespürt, daß sich daraus unversehens allerlei neue Gruppierungen für Autor und Leser entwickeln können. Fast könnte man dazu verführt werden, das Inhaltsverzeichnis mit kleinen Anmerkungen (Brücken) zu versehen. Als Beispiel sei hier nur das in so vielen Versuchen vorkommende Eisenhydroxyd erwähnt: Vers. 20 a, b, 21, 33: Herstellung des Sols; Vers. 46: Dialyse; Vers. 80: Ultramikroskopisches Bild; Vers. 91: Farbe im Ultra-

mikroskop; Vers. 94: Elektrophorese; Vers. 96: Umladung beim Filtrieren; Vers. 97: Verhalten auf Filtrierpapier (Kapillarisieren); Vers. 143: Elektrolytfällung; Vers. 159: Ausflockung durch ein entgegengesetzt geladenes Sol; Vers. 168: Verhalten zu HCl (Dissolution). Gäben diese Versuche mit diesem einen Körper allein nicht schon ein ganz kleines und doch überraschend lehrreiches Praktikum? Nebenbei sei hier erwähnt: Die von Ostwald bei Besprechung des Versuchs 168 theoretisch für möglich gehaltene Flockung eines positiven $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sols durch HCl kann man tatsächlich unter gewissen Bedingungen beobachten.

Möge das Buch den großen Erfolg haben, den es redlich verdient!
R. E. Lg.

Die örtliche Betäubung, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und praktische Anwendung. Von Prof. Dr. Heinrich Braun, 5. Aufl. 507 S. u. 208 Abb. (Leipzig, Joh. Ambr. Barth 1919.) Geb. M. 43.20.

Einen kolloidchemisch interessanten Teil dieses Standardwerks bildet der Abschnitt über die „Quellungs- und Schrumpfanästhesie“. Erstere wird durch hypo-, letztere durch hypertonsche Lösungen veranlaßt. Braun hat an sich selber viele Untersuchungen darüber gemacht. Körperwarme 0,9prozentige NaCl-Lösung läßt sich schmerzlos in die Haut injizieren. Bei Verdünnung der Lösung nimmt die Schmerzhaftigkeit zu. Am stärksten wird sie bei reinem Wasser. Aber sie ist nur von kurzer Dauer. Ihr schließt sich eine Beeinträchtigung oder Aufhebung des Gefühls im Bereich der Quaddel an, welche bei reinem Wasser am längsten (etwa 15 Minuten) dauert: Die Quellungsanästhesie. (Bis zu reinem Wasser sollte man allerdings wegen der Möglichkeit von Quellungsnekrosen nicht gehen.) Ähnlich ist es mit hypertonschen Kochsalzlösungen. Zu einer praktischen Anwendung dieses von Liebreich als *Anaesthesia dolorosa* bezeichneten Verfahrens rät jedoch Braun nicht.

R. E. Lg.

Aus der photographischen Kolloidchemie. Von Dr. Lüppo-Cramer, 48 S. (Berlin, Union Deutsche Verlagsanstalt 1920.)

Lüppo-Cramer hat eine Zeitlang in solcher Schnelligkeit eine Reihe von wichtigen Beiträgen über dieses Gebiet veröffentlicht, daß ein großer Teil der interessierten Leser nicht mehr mitkam und eine zusammenfassende Uebersicht erhoffte. Eine solche ist nun in den beiden letzten Jahrgängen der „Photogr. Industrie“ erschienen und hier als Sonderdruck zusammengefaßt. Gleichzeitig gewissermaßen ein Nachtrag zu den bei Th. Steinkopff erschienenen Büchern.

R. E. Lg.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12o, 26. L. 45740. Dr. Ernst Last, Chemnitz, Kaiserplatz 8, und H. Th. Böhme A.-G. Chemische Fabrik, Chemnitz. Verfahren zur **Herstellung fester Kolloide aus Rohmontanwachs**. 22. 10. 17. (4. 3. 20.)
40a, 34. R. 45103. Kurt Recke, Antoninshütte, Kr. Kattowitz, O.-S. Verfahren und Vorrichtung zur **Scheidung von Metaldämpfen oder dampfförmigen Verbindungen aus Metallen mit stark verschiedenem spez. Gewicht**. 22. 10. 17. (4. 3. 20.)
23c, 2. Z. 10925. Zeller & Gmelin, Eisingen a. Fils, Württbg. Verfahren zur **Herstellung von dauernd haltbaren Emulsionen**. 17. 5. 19. (8. 4. 20.)

- 22e, 1. B. 84722. C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. Verfahren zur **Gewinnung von Indigo und anderen Küpenfarbstoffen in feinverteilter Form**. 8. 10. 17. (19. 4. 20.)
1a, 25. B. 92962. Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M. Verfahren zur **Zerstörung von Flotationsschaum**. 4. 12. 19. (29. 4. 20.)
1a, 25. B. 92964. Beer, Sondheimer & Co., Frankfurt a. M. **Verwendung von Flotationsmitteln mit verschiedenartigen Benetzungseigenschaften in Schwimm- und Schaumprozessen der Erzaufbereitung**. 4. 12. 19. (29. 4. 20.)

2. Erteilungen.

- 12q, 29. 321703. Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost. Verfahren zur **Herstellung von in Wasser kolloidallöslichen Quecksilberverbindungen der Oxybenzolsulfokarbonsäuren und deren Homologen**. 8. 12. 18. S. 49346. (12. 4. 20.)
1a, 25. 322087. Minerals Separation Limited, London; Vertr.: Pat.-Anwälte Dr. R. Wirth, C. Weihe, Dr. H. Weil, Frankfurt a. M., und Dipl.-Ing. T. R. Koehnborn, Berlin SW 68. Verfahren zum **wahlweise aufeinanderfolgenden Abscheiden der verschiedenen Bestandteile eines Erzes mittelst Schaumschwimmverfahrens**. 7. 2. 14. M. 55097. (19. 4. 20.)

Notizen.

Ein weiterer Amerikaner mit deutschem Blut, Mr. Ernest T. Gundlach in Chicago, hat dem Schriftleiter M. 2500 zur Verfügung gestellt, ebenfalls zur Förderung der Kolloidchemie und ebenfalls aus eigenem Antrieb. Untér Bezugnahme auf die entsprechende Notiz im vorangehenden Hefte der „Koll.-Zeitschrift“ sei auch diesem Förderer unserer Wissenschaft herzlich gedankt.

Dr. S. L. A. Odén, Dozent an der Universität Upsala, wurde zum Professor der anorganischen Chemie an der Tekniska Hogskolan in Stockholm ernannt.

Prof. Dr. Paul Ehrenberg, Direktor des Agrikulturchemischen Instituts in Göttingen, hat einen Ruf an die Universität Breslau als Nachfolger Geh. Rat Th. Pfeiffer's erhalten.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- H. Wolff: Die Polymerisation der Oele.
H. Lüers: Der zeitliche Verlauf des Kongorubin-Farbenumschlags unter dem Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden.
— Die Goldprobe im Liquor cerebrospinalis.
J. Reitschötter: Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen.
J. Voigt: Zur Frage der Protoplasma-Aktivierung.
P. Walden: Der Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze.
F. Rettig: Elektrische Leitfähigkeit von Gelatinegemischen usw.
L. Reiner: Zur Theorie des Gerbungsvorganges verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd.
A. Steigmann: Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfat mit Hydrosulfid bei Thiosulfatüberschuß (1. Teil).
R. Emslander: Eine oligodynamische Metallwirkung in der Natur.
E. Hatschek: Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen.
— Die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen.
Fr. V. v. Hahn: Ueber Farbumschläge bei der Flockung von Solldihydrosolen.
H. Bechhold: Ein Kapillarphänomen.
F. Sekera: Kolloidchemie und Radiumforschung.
R. Auerbach: Ueber Polychromie des kolloiden Schwefels.
R. Haller: Das färbische Verhalten des Kongorubins.
H. Kleinmann: Ueber ein neues Nephelometer und die Prinzipien nephelometrischer Messungen.
A. Fodor: Kolloidchemische Grundlagen der Fermentkinetik.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- H. Pohle: Beiträge zur Kenntnis der synthetischen Kautschuke
A. Haller und A. Novack: Versuch einer Theorie der Baumwollfärbungen, I.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in **Leipzig**, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 40.—

Ueber den Assoziationsgrad der Molekeln binärer Salze in nichtwässrigen Lösungen. Ein Beitrag zur Kolloidchemie.

Von P. Walden (Rostock).

(Eingegangen am 7. Juni 1920.)

Den Ausgangspunkt für die nachstehenden Untersuchungen der Molekulargrößen gelöster Salze bildeten folgende Annahmen¹⁾: Binäre Salze bilden im geschmolzenen Zustande hochassozierte Molekeln und weisen Autoionisation auf, in gelöster Form sind sie die besten typischen Elektrolyte. Intramolekulare elektrische Kräfte innerhalb der Einzelmolekel und intermolekulare chemische (elektrische) Kräfte zwischen den Salz-molekeln an sich, sowie den Salz-molekeln und den Molekeln des dielektrischen Lösungsmittels sind also die Faktoren, welche die Ionenspaltung regeln. Betrachtet man die Salz-molekeln für sich, so ist das wahre,

von ihnen ausgefüllte Volum $= \frac{M}{d} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)$, wenn ϵ die Dielektrizitätskonstante bedeutet und $\frac{M}{d}$

das scheinbare Molekularvolum ist. Nun haben aber Messungen der Dielektrizitätskonstanten gelöster Salze in schlechten Ionisatoren ergeben, daß für diese typischen starken Elektrolyte das wahre Volum gleich ist dem scheinbaren, d. h., daß diese Molekeln den ihnen zur Verfügung gestellten Raum anscheinend ganz ausfüllen, — dem Maximum der molekularen Raumerfüllung entspricht dann ein Minimum an freier Schwingung und ein Maximum an Spannung in der Molekel. Tritt jetzt ein Dielektrikum als Lösungsmittel hinzu, so wird, je nach dessen Eigenschaften, die Zerteilung oder Zersplitterung der polymeren Salz-molekeln teils zu kleineren Molekeln,

teils zu Ionen einsetzen müssen. Je geringer die Dielektrizitätskonstante (Dissoziationskraft) des Lösungsmittels ist, um so weniger wird die Aufspaltungs- und Entspannungstendenz der Salz-molekeln sich betätigen können, um so mehr werden wir dem normalen Assoziations- bzw. Polymeriegrade der Elektrolytmolekeln uns nähern. Ändern wir das Medium und steigern dessen Dissoziationskraft, so können wir einen neuen Zustand der Salz-molekeln herbeiführen, kurz, durch passende Wahl des dielektrischen Mediums können wir die vorliegenden Salz-molekeln die verschiedenartigen physikalisch-chemischen Zustände durchlaufen lassen, beginnend mit den hochpolymeren Molekeln, endend mit den einfachen Ionen als letzten Bestandteilen, indem als Zwischenstufen sowohl polymere (komplexe) Ionen, als auch einfache (neutrale) Salz-molekeln auftreten müssen.

Augenscheinlich konnte eine experimentelle Prüfung dieser Annahmen nur mit Hilfe eines typischen binären Elektrolyten vorgenommen werden, welcher in den zugänglichen Ionisierungsmitteln, bis herab zu den allerschwächsten, löslich sein mußte. Die anorganischen binären Salze, etwa KCl, KJ, NaJ, schieden wegen ihrer begrenzten Löslichkeit von vornherein aus. Die Wahl fiel daher auf die alkylsubstituierten Ammoniumsalze, und zwar die Jodide, und so wurden, auf Grund ihrer zunehmenden Löslichkeit in den schlechten Ionisatoren bzw. Isolatoren, nacheinander im Laufe der Jahre verwendet: Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$, Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$, bzw. Tetra-

¹⁾ P. Walden, Bull. Acad. Sc. St. Petersburg. 1912, 305, 1055; Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1649 (1913).

(iso)amylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$. Sind nun diese Salze aber gleichartig und gleichwertig als Elektrolyte den typischen anorganischen binären Salzen, etwa dem Jodkalium KJ ? Diese Frage wird von den hervorragendsten Vertretern der Elektrochemie ohne weiteres bejaht; so leitet Arrhenius²⁾ als empirische Regel ab, „daß

Salze desselben Typus bei gleicher molekularer Konzentration ungefähr gleich stark dissoziiert sind“. Das Gesagte bezieht sich nun auf die wässrigen Lösungen. Für nichtwässrige Lösungen seien daher noch folgende Tatsachen als Beleg für die Gleichartigkeit, bzw. annähernde Gleichwertigkeit der fraglichen Salze angeführt.

Salztypen	Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda \nu}{\lambda_\infty}$	
	In Wasser ($t = 25^\circ$)	In Formamid ($t = 25^\circ$)
KCl	$\nu = 32 \dots \alpha = \frac{126,0}{140,8} = 0,89$ (Bredig)	$\nu = 10, \alpha = \frac{23,27}{26,73} = 0,87$ (Jones 1915)
$N(C_2H_5)_4Cl$. . .	$\nu = 32 \dots \alpha = \frac{88,2}{102,4} = 0,86$ (Bredig)	—
KJ (18°)	$\nu = 32 \dots \alpha = \frac{118,8}{131,1} = 0,91$ (Kohlrausch)	$\nu = 10, \alpha = \frac{23,45}{26,28} = 0,89$ (Jones)
$N(C_2H_5)_4J$ ($t = 0^\circ$)	$\nu = 32 \dots \alpha = \frac{47,74}{57,3} = 0,84$ (Walden, 1899)	$\nu = 10, \alpha = \frac{20,31}{24,28} = 0,84$ (Jones)
In Azetonitril ($t = 25^\circ$)		
KJ ($t = 25^\circ$) . .	$\nu = 12 \dots \alpha = \frac{102,4}{203} = 0,50$ (Walden, 1905)	
$N(C_2H_5)_4J$ ($t = 25^\circ$)	$\nu = 10 \dots \alpha = \frac{96,4}{200} = 0,48$ (Walden, 1905)	
	$\nu = 14,6 \dots \alpha = \frac{109,3}{200} = 0,546$ (Walden, 1907)	

Das Verhalten dieser verschieden gebauten binären Salze kann wohl als ein gleichartiges bezeichnet werden, insofern sie alle zu den nahezu gleich stark dissoziierenden Elektrolyten gehören, sowohl den besten Ionisatoren (Wasser und Formamid) als auch dem wesentlich schwächeren Ionisierungsmittel (Azetonitril) gegenüber.

Die Gleichartigkeit des Verhaltens dieser und ähnlicher Salze ist auch ersichtlich, wenn man die neuerdings von mir³⁾ mitgeteilten Beziehungen zwischen den Dissoziationsgraden α , bzw. den Dissoziationskonstanten K_0 (nach Wilh. Ostwald) und den Dielektrizitätskonstanten ϵ der Ionisatoren in Betracht zieht.

Schließlich muß noch verwiesen werden auf die gleichen Beziehungen zwischen dem Grenzwert λ_∞ und der Viskosität η_∞ der Lösungsmittel, indem man aus den λ_∞ -Werten der verschiedenen Salze in den verschiedenen Medien mit η_∞ das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{konst.}$ für jedes einzelne Salz erhält, so z. B.⁴⁾

$$\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{konst.}:$$

KJ	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_5H_{11})_4J$
0,650	0,700	0,624	0,557.

Ohne Voreingenommenheit wird man daher neben den typischen anorganischen binären Salzen (z. B. KJ , KCl) auch die tetraalkylierten Ammoniumsalze (Jodide) zu den gleichartig hochionisierten typischen starken Elektrolyten zählen müssen, wie das auch von Kraus und Bray (Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1319, 1913) geschieht. Mit Heranziehung dieser „Normal-elektrolyte“ ist nun versucht worden, einen Querschnitt durch das ganze Gebiet der flüssigen organischen Lösungsmittel zu legen, um den Molekularzustand des gelösten Salzes zu beleuchten. Das Lösungsvermögen der einzelnen Solventien bedingte die fortschreitende Anreicherung der Alkylgruppen im Kation. Die Molekulargrößen wurden mit Hilfe der Gefrier- bzw. Siedemethode bestimmt, wobei als Lösungsmittel nur diejenigen hierhergesetzt worden sind, welche zur Illustration der Rolle der chemischen Faktoren von etwaigem Werte sein dürften, dann aber zur Würdigung der physikalischen Faktoren, insbesondere der dissoziierenden Kraft der Medien, gemessen durch die Dielektrizitätskonstante ϵ der letzteren, not-

²⁾ Sv. Arrhenius, Theorie der Chemie, II. Aufl. (1909), 215, 217; s. a. W. Nernst, Theoret. Chemie, VII. Aufl. (1913), 546.

³⁾ P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 263 ff. (1920).

⁴⁾ Vgl. P. Walden, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 68 (1920).

wendig sind. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die Extreme in unserer Tabelle vertreten, d. h. das Formamid als eines der allerbesten, und der Tetrachlorkohlenstoff als eines der schlechtesten Ionisierungsmittel, welches bekanntlich zu den „Isolatoren“ gezählt wird. Die Ergebnisse der Messungen sind auf den

$$\text{Polymerie- oder Assoziationsgrad } x = \frac{M_{\text{gef.}}}{M_{\text{theor.}}}$$

umgerechnet worden, um ein anschauliches Bild von den Zustandsänderungen der gelösten Salz-molekeln zu liefern. Die Verdünnung $V = 4$ Liter (1 Mol in 4 Litern) ist gewählt worden, um neben meinen Messungsergebnissen auch die wertvollen Daten von W. E. S. Turner zu verwenden, von denen ich, durch die Zeitumstände bedingt, erst unlängst an der Hand des Chem. Zentralbl. (1914 II, 1138) Kenntnis erhalten habe.

Verdünnung annähernd $V = 4$ Liter.

Lösungsmittel	Dielekt.- Konst. ϵ 20	Versuchs- temp. t°	Assoziations- (Polymerie-) Grad $x = \frac{M_{\text{gef.}}}{M_{\text{theor.}}}$ für die Salze		
			$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_6H_{11})_4J$
Formamid $HCONH_2$. .	ca. 94	$+1,6^\circ$	0,57	—	—
Nitromethan CH_3NO_2 . .	41,8	101°	0,66, $\nu = 4$	—	—
			0,64, $\nu = 10$		
Azetonitfil CH_3CN . .	36,4	81°	0,69	0,60 (Turner)	—
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. .	35,5	$5,8^\circ$	—	0,81 (Turner)	$0,76, \nu = 10$
Methylalkohol CH_3OH . .	35,4	66°	0,80, $\nu = 4$	—	—
			0,72, $\nu = 10$		
Aethylalkohol C_2H_5OH . .	25,4	78°	0,89, $\nu = 10$	—	—
			0,99, $\nu = 4$ (Turner)	0,98 (Turner)	—
Methylenchlorid CH_2Cl_2 . .	8,3	42°	—	>2	—
Isoamylalkohol $C_5H_{11}OH$ (ca. 5,7)	132 $^\circ$		1,87 (Turner)	2,12 (Turner)	—
Eisessig CH_3COOH . .	6,3—7,1	$16,5^\circ$	— (schwerlös.)	3,6	3,7
Chloroform $CHCl_3$	4,95	61°	— (schwerlös.)	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ (Walden)} \\ 5 \text{ (Hantzsch)} \\ 4,2 \text{ (Turner)} \end{array} \right\}$	>3
Benzol C_6H_6	2,3	80°	— (unlöslich)	— (unlöslich)	∞
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4	2,2	78°	— (unlöslich)	— (unlöslich)	∞

Literatur: P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 283 (1906); 94, 310 (1920); Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 60 ff. (1920); Bull. Acad. Sc. St. Petersb. 1914, 1178; 1915, 233 ff., 509 ff., 1499 ff. — W. E. S. Turner, Journ. Chem. Soc. 105, 1751 (Chem. Centr. 1914 II, 1138); s. a. Journ. Chem. Soc. 99, 891 ($CHCl_3$). — Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 1779 (1911), s. a. 42, 76 ff.

Das allgemeine Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß zwischen dem Assoziationsgrade x eines gegebenen Salzes und der Dielektrizitätskonstante ϵ der Lösungsmittel ein sichtbarer Zusammenhang besteht, und zwar nimmt der Assoziationsgrad x mit fallender Dielektrizitätskonstante zu, erreicht also seine höchsten Werte in den Medien mit der geringsten Dielektrizitätskonstante. Das Solvens wirkt daher auf die Salz-molekeln gleichsam wie eine Molekular- (Kugel-) Mühle, indem es die polymeren Salz-molekeln bei gegebener Verdünnung, je nach seiner Dielektrizitätskonstante ϵ , in verschieden fein verteiltem Zustande, mit wechselnder „molekularer Korngröße“ liefern kann.

Unser besonderes Interesse erwecken nach dem eingangs Dargelegten die Polymeriegrade in den beiden „Isolatoren“ Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Hier haben wir für die Asso-

ziation den Wert $x = \infty$ eingezeichnet. Das gelöste Salz, das in den anderen Medien sich normal verhielt, würde in diesen Isolatoren in einem Zustande sein, welcher ähnlich den Kolloiden wäre, für welche die Siedetemperaturerhöhungen ebenfalls praktisch gleich Null (also $x = \infty$) betragen.

Um zu veranschaulichen, wie die Temperatur des Siedens in Abhängigkeit von der Konzentration sich in den Lösungen von Benzol und Chlorkohlenstoff änderte, seien einige Versuchsreihen hierhergesetzt.

Benzol als Lösungsmittel.

Das Benzol (Kahlbaum) wurde andauernd über metall. Natrium gekocht und über frisch. Na abdestilliert. Als Wert für die Siedekonstante wurde $K = 26,7$ gewählt. Dichte beim Siedep. $d_{80/4} = 0,811$ (Schiff).

Salz: Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$.
Mol.-Gew. $M = 425$.

I. Versuchsreihe.

p — g Subst. auf 100 g Solvens	beobachtete Siedetemp.	Δt
0	4,151° C	
2,02 (V = 26 Lit.)	4,124	$> -0,027^\circ$
4,01	4,108	$> -0,016$
7,08	4,096	$> -0,012$
10,70	4,114	$> +0,018$
13,92 (V = 3,77)	4,112	$-0,002$
i. M. 4,111°		i. M. $-0,040^\circ$

Die Lösung war gelblich gefärbt.

II. Versuchsreihe, mit einer andern Probe des Salzes.

0	4,788°	Δt
1,33 (V = 40)	4,811°	i. M. $+0,024^\circ$
3,02	4,812	
5,14	4,809	
7,14	4,813	
9,30 (V = 5,6)	4,813	
i. M. 4,812°		

In beiden Versuchsreihen ist der Siedepunkt der Lösungen — nach der ersten Stoffzugabe — innerhalb der Fehlergrenzen konstant, also bis zu 9 bzw. 14 Proz. hinauf von der zugegebenen Salzmenge unabhängig. Im ersten Fall trat eine geringe Verminderung des Siedepunkts auf ($\Delta t = -0,040^\circ$), mit der zweiten Salzprobe eine kleine Temperaturerhöhung ($\Delta t = +0,024^\circ$). Das Sieden zeigte keine Anomalien, die besonders auffällig gewesen wären. Aus den abgekühlten Lösungen kristallisierte das Salz heraus, und zwar als Salzbenzolat, also mit Kristallbenzol, das leicht wegduunstete.

Verfolgt man dasselbe Konzentrationsgebiet ($V = 4 - 40$ Lit.) mit Hilfe der Messungen des elektrischen Leitvermögens, so ergibt sich das folgende Bild ($\lambda\nu =$ Molekularleitvermögen).

In Benzol. Salz: $N(C_5H_{11})_4J$. $t = 25^\circ$.			
Verdünnung $V = 1,25$	2,50	3,75	
Mol. Leitföh. $\lambda\nu = 0,377$	0,356	0,300	
Lösung war bräunlichgelb tiefgelb			
$V = 5,00$	10	20	30
$\lambda\nu = 0,256$	0,139	0,045	0,021
hellgelb nahezu farblos.			

Konzentrierte Lösungen: $t = 25^\circ$.

$V = 0,75$	1,125	1,50	2,25	3,00
$\lambda\nu = 0,243$	0,372	0,391	0,363	0,323.
Maxim.				

Die benzolische Lösung des Salzes ist also ein relativ guter Stromleiter; um dieses besser

zu veranschaulichen, setze ich folgende Vergleichswerte hierher:

Kobaltchlorid $\frac{CoCl_2}{2}$ in Amylalkohol, $t = 20^\circ$,
 $V = 3,6$, $\lambda\nu = 0,042$ (W. Hardt);

Tripropylaminchlorid $N(C_3H_7)_3HCl$ in Azeton,
 $t = 25^\circ$, $V = 4,0$, $\lambda\nu = 1,542$ (Walden);

obiges Salz $N(C_5H_{11})_4J$ in Benzol, $t = 25^\circ$,
 $V = 3,75$, $\lambda\nu = 0,300$;

Silbernitrat $AgNO_3$ in Anilin, $t = 25^\circ$, $V = 4$,
 $\lambda\nu = 0,87$ (Pearce).

Die Anomalie in der Kurve $\lambda\nu - V$, d. h. das Ansteigen zu einem Maximum in großen Konzentrationsgebieten (gewöhnlich bei $V = 1-2$), Abnahme von $\lambda\nu$ mit zunehmender Verdünnung und Passieren eines Minimums, ist eine für schlechte Ionisatoren normale Erscheinung, die den Forschern auf diesem Gebiete wohl bekannt ist und daher im Falle der benzolischen Lösungen nichts Außergewöhnliches darstellt. Kurz gesagt, auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen der benzolischen Lösungen des Tetraamylammoniumjodids sind keinerlei Anomalien im ebullioskopischen Verhalten solcher Lösungen vorauszusehen. Daß der besondere Gang der $\lambda\nu$ -Werte mit der Verdünnung V sich ebenso findet bei demselben Salz $N(C_5H_{11})_4J$ in Chloroformlösungen, trotzdem nunmehr keine außergewöhnliche Assoziation vorliegt, da $x > 3$ gefunden wurde, beweisen folgende Zahlen:

In Chloroform. Salz: $N(C_5H_{11})_4J$. $t = 25^\circ$.					
$V = 5,0$	7,5	10	20	50	
$\lambda\nu = 3,185$	2,81	2,45	1,57	0,74.	

Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.

Kahlbaum'sches Präparat wurde über frisch geglühter Pottasche getrocknet (häufiges Schütteln und längeres Stehenlassen), dann über geglühter Pottasche destilliert; die bei $77,0^\circ C$ übergegangene Fraktion (bei 770 mm) wurde dann zu den Molekulargewichtsbestimmungen im Beckmann'schen Apparat verwendet. Unter Einsetzung der theoretisch aus der Verdampfungswärme berechneten Konstante $K = 52,8$ wurden Kontrollversuche mit Benzoessäuremethyl- und -äthylester, sowie p-Toluidin ausgeführt, welche die normalen Molekulargrößen innerhalb ± 2 Proz. lieferten.

Salz: Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$.
Mol.-Gew. $M = 425$.

Versuchsreihe. Das Salz war aus Benzol umkristallisiert, besaß den Schmelzpunkt 144° und stellte farblose Blättchen dar.

	p	t ⁰	Δt
	0	2,526 ⁰	—
	1,07	2,465	— 0,061 ⁰
Lösung gelb	2,32	2,463	— 0,063
gefärbt	5,46	2,499	— 0,027
	8,03	2,538	+ 0,012 ($M_{ber.} = 35322$)

Wollten wir mit der bei der letzten Konzentration erzielten positiven Temperaturänderung $\Delta t = +0,012$ das Molekulargewicht berechnen, so würden wir zu $M = \frac{52,8 \cdot 8,03}{0,012} \sim 35300$

gelangen, also eine Komplexheit der Salzmolekel $x = \frac{35300}{425} \sim 80$, bzw. $[M]_{80}$ erhalten.

In demselben Solvens wurde nun parallel ein anderes Salz gemessen, um zu sehen, ob die Konstitution des Elektrolyten die beobachteten Anomalien im vorigen Fall bedingt.

Salz: Triamylaminpikrat
 $N(C_5H_{11})_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.
Mol.-Gew. $M = 456$.

g	$M_{gef.}$	
2,52	1211	Assoziationsgrad $x = \frac{M_{gef.}}{M} = 3-4$
3,65	1346	
4,81	1428	
6,10	1538	

Das Pikrat erweist sich als normal, d. h. es gibt meßbare, mit der Konzentration zunehmende Siedepunkterhöhungen und führt zu Molekulargrößen, welche eine drei- bis vierfache Assoziation der Salzmolekeln bekunden. In schlechten Ionisatoren mit geringer Dielektrizitätskonstante (hier ist die Diel.-Konst. = 2,18) ist eine solche Assoziation die gewöhnliche Erscheinung.

Das anomale Verhalten des Tetraamylammoniumjodids $N(C_5H_{11})_4J$ legt nun noch die

Frage nahe, ob es in Chlorkohlenstofflösungen überhaupt ein Elektrolyt ist und wie seine Leitfähigkeitskurve mit der Verdünnung verläuft? Nachstehende Zahlen geben die Antwort.

Salz: Tetraamylammoniumjodid
 $N(C_5H_{11})_4J$. $t = 25^\circ$.

Verdünnung V =	2,5	5 _I	5 _{II}
Mol. Leitf. $\lambda_v =$	0,0340	0,0245	0,0244
V =	7,5	10	20 Lit.
$\lambda_v =$	0,0216	0,0199	0,0140.

Ihrer Größe nach erinnern uns die λ_v -Werte an die Leitfähigkeit von Kobaltchlorid $\frac{CoCl_2}{2}$ in Amylalkohol (s. vorhin beim Benzol),

der Gang der Leitfähigkeit λ_v mit der Verdünnung ist ähnlich dem Verhalten in Benzollösungen bzw. in Chloroform. Ob die elektrische Leitfähigkeit in den Benzol- und Chlorkohlenstofflösungen durch eine äußerst geringe Ionenspaltung bedingt wird, ist fraglich, eher könnte man an elektrisch geladene Molekülkomplexe denken.

Ueberblicken wir abschließend das Dargelegte, so kommen wir zu dem Schluß, daß die hochpolymeren binären Elektrolyte, bzw. typischen Salze beliebig alle Zustände der Molekularkomplexität durchlaufen können, indem man sie aus dem festen kristallinen Zustand durch geeignete Lösungsmittel in den gelösten Zustand überführt. Solventien mit den kleinsten Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon > 2$) üben auf die Molekularkomplexität solcher Salze eine Schutzwirkung aus, indem sie den Polymeriegrad der Salzmolekeln auf einer Höhe erhalten, welche den Kolloiden gleichkommt. Vom Standpunkt der Kolloidchemie kann man dann mit Wo. Ostwald sagen, daß dieselbe nicht so sehr von kolloiden Stoffarten, als vielmehr von kolloiden Stoffzuständen zu handeln hat. —

Rostock, 4. Juni. 1920.

Chemisches Institut der Universität.

Der Böschungswinkel — eine neue physikalische Konstante.

Von A. Langhans (Siegburg).

(Eingegangen am 6. Mai 1920.)

Wie der Name Böschungswinkel andeutet, handelt es sich um die Bezeichnung und Bestimmung eines Wertes, der für Böschungen, d. h. für natürliche oder künstliche Aufschüttungen von Erd- oder Steinmassen charakteristisch ist. Es ist der Winkel, den die Seitenlinie dieser

Aufschüttung mit der Horizontalen, in den angedeuteten Fällen also mit dem Erdboden bildet; er ist vor allen Dingen bestimmend für die Belastung von oben oder die seitliche Beanspruchung, die die Böschung vertragen kann, ohne ihren Aufbau und ihren Halt zu verlieren,

woraus sich die Wichtigkeit dieser Konstanten für Schienenanlagen im Eisenbahnwesen, für Anlage von Wasserstraßen usw. ergibt. Die Kenntnis des Böschungswinkels kann ferner von Wichtigkeit sein, wenn es sich um Aufschüttung irgendwelcher Materialien handelt und diese Aufschüttung einen gegebenen Raum erfüllen soll, ohne etwa einen Druck auf die Seitenwände auszuüben.

Als allgemein bekannte und in der Praxis angewandte Werte für Böschungswinkel finden sich in der Literatur für¹⁾

Hirse	23°
feuchter Quellsand	24°
feuchte Gartenerde	27°
Getreide	30°
trockener Sand	32°
Weizen, Erbsen, Mais	35°
große und kleine Kiesel	36°
Roggen und klare trockene Gartenerde	37°
trockener, klarer Lehm	40°
Hafer und Gerste	40—45°
Kohlen und Erze	45°
trockenes Kalkpulver	50°

Erdart ²⁾	Spez. Gewicht	Natürlicher Böschungswinkel Grad
Trockener Lehm Boden	1,5	40—45
Nasser Lehm Boden	1,9	20—25
Trockene Tonerde	1,6	40—50
Nasse Tonerde	2,0	20—25
Nasse Dammerde	1,65	30—37
Nasser Steinschotter	1,6	35—40
(Gaskohlen, aufgepackt)	0,9	45—50
Dammerde, trocken	1,4	35—40
Dammerde, natürlich feucht	1,6	45
Dammerde, gesättigt naß	1,8	27
Sand, trocken	1,58—1,65	30—35
Sand, natürlich feucht	1,8	40
Sand, gesättigt naß	2,0	25
Kies, trocken	1,8—1,85	35—40
Kies, naß	1,86	25
Gerölle, eckig	1,8	45
Gerölle, rundlich	1,8	30

Diese Werte gelten für lose Schüttungen; werden die Substanzen fest zusammengedrückt oder gepreßt, so ergeben sich andere, und zwar naturgemäß höhere Werte für den Winkel. Nach Lueger³⁾ entspricht jeder Erdart ein gewisser

¹⁾ Hütte 2, 514 (1911).

²⁾ Hütte 3, 201 (1911). Ferner: Finsterwalder, Ueber den mittleren Böschungswinkel (München 1890).

³⁾ Lueger, Lexikon der Technik (2. Bd. unter Böschung). Vgl. weiterhin Lueger, Bd. 2, 251.

Böschungs-, Reibungs- oder Ruhewinkel gegen die Wagerechte, unter welchem dieselbe aufgeschüttet, bzw. abgestochen werden kann, ohne abzurutschen.

Mittelwerte des Reibungswinkels für einige Erdarten sind:

Erdart (aufgeschüttet)	Reibungs- winkel a =	$\left(i = \frac{1}{h}\right)$ = cotg a
Feiner Sand	40—30	1,2—1,7
Derselbe durchnäßt (Schwimmsand)	{ herab bis zu 10 }	bis zu 6
Grober Sand, Kies	38—32	1,25—1,6
Derselbe durchnäßt	{ herab bis zu 25 }	bis zu 2
Dammerde	40	1,2
Dieselbe durchnäßt	37—30	1,3—1,7
Lehm, Ton	45—40	1,0—1,2
Derselbe durchnäßt	25—20	2,1—2,7
Gerölle	42—34	1,1—1,5

Dieser Böschungswinkel nimmt bei starker Durchnässung mancher Bodenarten, besonders der lehm- und tonhaltigen, sehr ab, ist dagegen bei gewachsenem Boden wegen der darin noch bestehenden Kohäsion im allgemeinen größer als bei dem schon gelöst und dann aufgeschütteten Boden.

In Zusammenhang mit dem Böschungswinkel steht ferner das sog. geringste Gefälle für Substanzen, welche durch Abrutschen in Abfallrohren aus höher gelegenen in tiefer gelegene

Nach der Größe der Fallwinkel (Böschungswinkel) hat man, besonders in der Militär-Topographie, eine Einteilung der Gehänge unternommen und besondere Bezeichnungen eingeführt, welche durch beistehende Uebersicht im allgemeinen wiedergegeben werden. Zur Charakterisierung eines Gehänges wird der mittlere Böschungswinkel (Mittel aus den Böschungen der einzelnen Elemente, siehe Böschungswinkel) bestimmt.

Des Gehänges		
Böschungswinkel Grad	Charakter	Bezeichnung
0—5	flach	—
5—10	sanft	Lehne
10—15	mittel	—
15—20	{ beschwerlich und steil }	Hang
und 20—30		
30—40	{ sehr steil, ab- schüssig }	Steilhang
40—60	jäh	Absturz
über 60	schröff	Wand

Oertlichkeiten gebracht werden sollen. Hölzerne Rohre mit unveränderlichem Querschnitt verlangen hierbei zur Ueberwindung der Reibung folgendes geringste Gefälle⁴⁾ für

Getreidekörner	25—30°
Hochschrot	40—50°
Flachschrot	50—60°
feines Mahlgut vom Gange weg	60—65°
grobe Griesse	45—50°
feine Griesse	50—55°
Dunst	55—60°
Kleie	60—65°
Mehl und Spitzstaub	70—80°

Eine wichtige Konstante bedeutet der Böschungswinkel bisher eigentlich nur für die Bodenphysik, d. h. für die physikalischen Konstanten von Erdbodenmassen⁵⁾. Hierbei wird der Boden zweckmäßig in folgende Produkte zerlegt:

Nr.	Bezeichnung	Korndurchmesser mm
1	Steine	> 10
2	Grobkies	10—5
3	Mittelkies	5—2
4	Feinkies	2—1
5	Grobsand	1—0,5
6	Mittelsand, Bodenskelett	0,5 — 0,25
7	Feinsand	0,25 — 0,10
8	Grober Schlamm	0,10 — 0,05
9	Mittelfeiner Schlamm	0,05 — 0,025
10	Feiner Schlamm	0,025 — 0,005
11	Kolloider Ton, Feinerde	0,005 — 0,0001

Ausführlich werden die hier statthabenden Verhältnisse in dem Buch von Ehrenberg: „Die Bodenkolloide“⁶⁾ besprochen. Aus der Besprechung dieses Buches durch Wo. Ostwald in dieser Zeitschrift⁷⁾ seien folgende Punkte herausgegriffen. „Es handelt sich um das Problem, einen Raum derartig mit Teilchen verschiedener Größe auszufüllen, daß zwischen ihnen annähernd gleich große Zwischenräume bleiben. Solche Gesetzmäßigkeiten der Teilchenmischung spielen eine Rolle z. B. für das Problem der Deckkraft mineralischer Farbstoffe, für Trübungs-

stärke von Emails usw. Hierher gehören auch Erfahrungen der Dermatologen mit Gleitpulvern; diese Puder, z. B. Fußstreupulver, müssen eine geringe Viskosität zeigen, wobei diese Gleitfähigkeit, z. B. durch die Schütthöhe dieser Pulver gemessen werden kann⁸⁾. Die Technik stellt solche Pulver, z. B. auch Formpulver für Metallgießereien, durch Mischung von Pulvern geringer Gleitfähigkeit her; z. B. gibt das wenig gleitfähige Kartoffelmehl ein Pulver von hervorragender Gleitfähigkeit, wenn ihm 1—1½ Proz. des ebenfalls wenig gleitfähigen Magnesiumkarbonats zugesetzt werden. Bei größeren Zusätzen nimmt die Gleitfähigkeit wieder ab.“

Der Einfluß der Korngröße auf die Farbe ist seit Wi. Ostwald's Untersuchung am gelben und roten Quecksilberoxyd wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen⁹⁾, ebenso die Rolle, welche die Korngröße bei Baumaterialien spielt¹⁰⁾. Der letztere Verfasser denkt sich die Mischung der Sande aus bestimmten Klassen zusammengesetzt und hat Gesetzmäßigkeiten durch Vermischen reiner Klassen ermittelt, welche er sich durch Pulvern und Absieben eines ganz bestimmt zusammengesetzten gebrannten Tones herstellte. Dabei wandte er zur Bestimmung des Raumgewichts eine von ihm sorgfältig ausgearbeitete Methode an¹¹⁾, welche eine Entmischung möglichst dadurch verhinderte, daß die Gefäße, in denen gemischt wurde, in Rotation erhalten wurden. Bei der Untersuchung wurden folgende Resultate erhalten:

1. Durch Ersatz des groben Kornes durch das feinere in jeder einzelnen Versuchsreihe nimmt das Raumgewicht mehr und mehr zu, erreicht ein Maximum, nimmt wieder ab, um sich dem Raumgewicht der zugemischten Klasse mehr und mehr zu nähern.

2. Klassen, deren Körner nur wenig kleiner sind als die Körner der größten Klassen, geben beim Zumischen zur größten Klasse Mischungen, deren Maximaldichte sehr früh erreicht wird. Klassen mit feineren Körnern lassen die dichteste Mischung beim Verhältnis 60 grobes Korn zu 40 feines Korn erhalten.

⁸⁾ Vgl. Pincus-Unna, Monatsschr. f. prakt. Dermatologie 47, 341 (1908).

⁹⁾ Vgl. die ausführliche Arbeit von Wöhler-Coudreer: „Die verschiedenen Farben des Eisenoxyds, eine Erscheinung der Korngröße“. Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 481.

¹⁰⁾ Vgl. die instruktive Arbeit von Mühlhäuser: „Ueber die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Raumgewicht der Chamottesande“. Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 737.

¹¹⁾ Mühlhäuser, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 392.

⁴⁾ Hütte 2, 560 (1911). Ueber Standfestigkeit von Böschungen im Vergleich mit wagerechten Flächen bei verschiedenen Böschungswinkeln gegen Verschiebung vgl. Hütte 3, 535 (1911).

⁵⁾ Lueger, Lexikon der Technik (2. Bd. unter Bodenphysik, 509). [Sehr ausführlich, mit guter Quellenangabe.] Bezügl. der Kohärenz, Adhäsion vgl. Lueger, Bd. 2, 516 (Reibung der Bodenarten an Holz u. Eisen).

⁶⁾ Verlag von Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 2. Auflage.

⁷⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 25, 223 (1919).

3. Beim Vermischen der feinsten Klasse mit den gröberen Klassen steigt das Raumgewicht der Mischung zweier Klassen mit dem Durchmesser der Körner.

Für andere als die in den genannten Praktiken vorkommenden Substanzen scheint die Bestimmung des Böschungswinkels nicht vorgenommen zu sein¹²⁾. Verfasser hält die Bestimmung dieses Winkels nicht nur für eine sehr einfache, sondern auch für eine nicht unwichtige, weil sie gerade wegen ihrer Einfachheit mit Leichtigkeit Werte liefert, die für die verschiedenen Substanzen charakteristisch sind. Neben der Einfachheit der Methode kommt noch in Betracht, daß sie mit wenig Substanz, die zudem ohne Verlust und Verunreinigung wiedergewonnen werden kann, arbeitet. In den oben angeführten Tabellen der „Hütte“ ist das spezifische Gewicht für die einzelnen Materialien mit angegeben, zum Zeichen, daß diesem ein Einfluß auf die Größe des Böschungswinkels zugeschrieben wird; in der Tat zeigt ein Blick auf die Tabelle, daß bei ein und derselben Substanz der Böschungswinkel mit steigendem spezifischen Gewicht abnimmt und umgekehrt. Neben diesem Faktor sind es zwei andere, die bei theoretischer Betrachtung von vornherein mitbestimmend für die Größe des Böschungswinkels erscheinen, der Reibungskoeffizient und die Korngröße. Im Gegensatz zu dem Faktor des spezifischen Gewichts liegen die beiden eben genannten bei den einzelnen Substanzen nicht ohne weiteres fest, so daß die sehr einfache Bestimmung

¹²⁾ Vgl. noch: Cramer: Ueber die Herstellung dichter Chamotte Massen. Chem. Ztg. 1899, 178. — Atterberg: Zur Plastizität des Baryumsulfates (Plastizität abhängig von der Korngröße). Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 928; ferner Ehrenberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1957. — Storm-Heyde: Trennung von Bergwerkssprengstoffen nach dem spezifischen Gewicht. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1917, 590; Zeitschr. f. d. ges. Schieß-Sprengstoffwesen 1911, 7. — Einfluß der mechanischen Zerkleinerung einer Masse auf das spezifische Gewicht derselben. Schiff, Ann. d. Chem. Pharm. 108, 29 (1858). — Bremer: Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von gepulverten Körpern. Chem. Ztg. Repert. 1898, 330. — Ein neuer Schlammapparat. Dingl. polyt. Journ. 317, 170. — Größenordnung von Staubteilen. In Clemens Winkler: „Lehrbuch der technischen Gasanalyse“, 65, 68. — Physikalische Adsorption. O. Lehmann: Molekularphysik, Leipzig 2, 101 (1889). — Siebert: „Der Erdball“, S. 296 erwähnt die künstliche Nachbildung von Maaren (Sandtrichtern) durch Explosion von Schwarzpulver unter Sand. Ferner beschreibt er S. 300 die künstliche Nachbildung von Vulkanen durch Emporschleudern von Sand mittelst Preßluft. Bei diesen beiden Methoden der künstlichen Nachbildung von Naturphänomenen entstehen Sandgebilde, welche auf dem betr. Böschungswinkel basieren.

des Böschungswinkels, auf deren Einfachheit schon hingewiesen wurde, einen Rückschluß auf beide Faktoren zulassen dürfte. Die auf diese Weise ermittelte Korngröße ist ein wichtiges Moment für die praktische Verwendbarkeit des Stoffes; erinnert sei an die Korngröße des Schwarzpulvers oder die von Leucht- und Zündsätzen, welche in hohem Maße die Brenngeschwindigkeit beeinflusst, an die Korngröße von Schmirgelpulver, welches die Polierung des zu bearbeitenden Gegenstandes bestimmt, an die Pigmentgröße der für Oelfarben zu verwendenden Farbstoffe usw. Die Bestimmung des Reibungskoeffizienten hingegen ist mehr in theoretischer Beziehung bedeutungsvoll. Es ist auffallend, daß nur von relativ wenig Substanzen der Reibungskoeffizient bestimmt ist und von diesen nur bei der Anwendungsform kompakter Masse; es handelt sich meist um Metalle, Hölzer, Leder usw., d. h. eigentlich nur um Substanzen, die bei ihrer praktischen Verwendung auch tatsächlich unter Umständen den Einfluß irgendeiner Reibung ausgesetzt sind.

(Vgl. z. B. die physikalischen Tabellen von Landolt-Börnstein, in denen nur Reibungskoeffizienten der eben erwähnten Stoffe angegeben sind.)

Aber auch bei Substanzen, welche für gewöhnlich praktisch einer Reibung kaum ausgesetzt werden, kann die Bestimmung des Reibungskoeffizienten von Bedeutung sein, einmal als theoretische Ergänzung der physikalischen Konstanten des Stoffes, dann auch vom praktischen Gesichtspunkt aus, z. B. bei der Entmischbarkeit von Gemischen, bei der Entzündbarkeit der Gemengteile eines Zündsatzes oder Schwarzpulvers.

Vor der eigentlichen Besprechung der Versuche sei noch kurz auf die Beziehung zwischen Oberfläche und Korngröße (resp. Kornzahl) hingewiesen:

Gegeben sei eine Kugel mit Radius r , deren Inhalt $= \frac{4}{3} \pi r^3$, deren Oberfläche $= 4 \pi r^2$ ist.

Wieviele Kugeln ergeben sich, wenn der Radius halb so groß, der Inhalt aber derselbe ist?

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = x \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{2^3}$$

$$x = 2^3 = 8 \text{ Kugeln.}$$

Wird also $r = \frac{r}{n}$, so wird die Kugelzahl für konstanten Inhalt n^3 .

Die Oberflächen der n^3 Kugeln mit Radius $\frac{r}{n}$

und der einen Kugel verhalten sich folgendermaßen:

$$\frac{n^3 \cdot 4 \pi r^2}{n^2 \cdot 4 \pi r^2} = n.$$

Das heißt: Bei konstantem Inhalt ist die Oberfläche von n^3 Kugeln mit dem Radius $\frac{r}{n}$ n -Mal so groß, wie die der einfachen Kugel mit Radius r .

Genau dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten bei allen anderen Körpern, d. h. wird ein Körper irgendwelcher Gestalt in n^3 kleinere mit einem gegen den ursprünglichen um $1/n$ kleineren Durchmesser gleicher Gestalt zerlegt, so ist die Gesamtoberfläche n -Mal so groß, wie die des ursprünglichen Körpers. Werden diese Körper auf einen Haufen zusammen geworfen, wie es bei Bestimmung des Böschungswinkels der Fall ist, so gilt das eben skizzierte Oberflächengesetz jedoch nur mit Einschränkungen, weil die Körper sich gegenseitig mehr oder weniger berühren, wodurch naturgemäß die Oberfläche verkleinert wird. Am unbedeutendsten ist diese Verkleinerung bei Kugeln, weil diese sich nur in Punkten berühren. Wesentlich anders werden die Verhältnisse jedoch z. B. bei Würfeln; an ihnen sollen die Berührungsmöglichkeiten und damit die Oberflächenwerte kurz erläutert werden, da das, was für Würfel gilt, mit Abänderungen für Körper von allen möglichen Formen gilt¹³⁾.

Gegeben seien acht Würfel mit Kante a . Als Oberflächenwerte ergeben sich bei konstantem Inhalt folgende:

I. Frei nebeneinanderliegend $8 \cdot 6a^2 = 48a^2$

II. (Fig. a) $\left. \begin{array}{l} 4 \cdot 8a^2 \text{ (Seitenflächen)} \\ + 2a^2 \text{ (Endflächen)} \end{array} \right\} 34a^2$

III. (Fig. b) $\left. \begin{array}{l} 2 \cdot 4a^2 \text{ (vorne, hinten)} \\ 2 \cdot 2a^2 \text{ (Endflächen)} \\ 2 \cdot 2a \cdot 4a \text{ (oben, unten)} \end{array} \right\} 28a^2$

IV. (Fig. c) $6 \cdot (2a)^2 = 24a^2$

V. (Fig. d) $\left. \begin{array}{l} a^2 \text{ (Endfläche)} \\ 4 \cdot 6a^2 \text{ (Seitenfläche)} \\ 3 \cdot a^2 \\ 3 \cdot 2a^2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(Aufsatz)} \\ 34a^2 \end{array}$

VI. (Fig. e) $\left. \begin{array}{l} a^2 \text{ (Endfläche)} \\ 4 \cdot 4a^2 \text{ (Seitenfläche)} \\ a^2 \\ 2 \cdot 4a^2 \text{ (Aufsatz)} \\ 3 \cdot 2a^2 \end{array} \right\} 32a^2$

¹³⁾ Ganz ähnliche Ueberlegungen sind mit Kugeln angestellt in Lueger (siehe oben) unter Bodenphysik, wo auch das Porenvolumen in Prozenten berechnet ist, welches bei Mineralböden z. B. zwischen 20—58 Proz. schwankt.

VII. (Fig. f) $\left. \begin{array}{l} 2 \cdot 4a^2 \text{ (Aufsatz)} \\ 3 \cdot 2a^2 \\ a^2 \\ a^2 \\ 3 \cdot 2a^2 \text{ (flache linke Seite)} \\ 2 \cdot 4a^2 \end{array} \right\} 30a^2$



Fig. a



Fig. b.

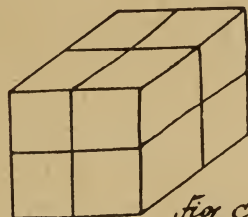


Fig. c.

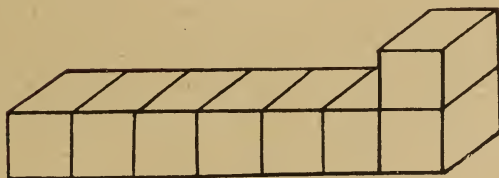


Fig. d.



Fig. e

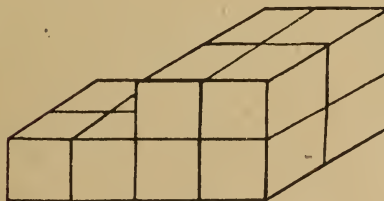


Fig. f.

Die Oberflächenwerte sind also zahlenmäßig ganz verschieden; der Maximalwert ist $48a^2$, der Minimalwert $24a^2$ ¹⁴⁾.

Bezüglich der Kornzahl, welche sich in einem Schüttungskegel vorfindet, wie er bei den unten zu beschreibenden Meßmethoden des Böschungswinkels entsteht, sei auf die bekannten Formeln algebraischer Reihen hingewiesen, die z. B. für drei- und vierseitige Kugelpyramiden lauten:

$$S = \frac{n(n+1)}{1 \cdot 2}$$

$$S = \frac{n(n+1)(2n+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$$

Die neben skizzierten Ausführungen gelten nicht nur für ein und dieselbe Substanz, sondern auch für ein Substanzgemenge, sofern die Kornform und -gestalt der Gemengteile gleich ist; letzteres wird aber nur sehr selten der Fall sein, so daß nicht nur die etwa aus den eben angeführten Formeln zu errechnenden Werte, sondern auch der Böschungswinkel, welcher in dieser Abhandlung die Hauptrolle spielt, durch die gute oder schlechte Durchmischung des Gemisches stark beeinflußt werden. Es sei hier eine oberflächliche Betrachtung eingeschaltet, bis zu welchem Grade der Homogenität man bei mechanischen Gemischen überhaupt kommen kann.

Man denke sich die einzelnen Bestandteile z. B. bei einem Zündsatz, der aus

- 27 Proz. Knallquecksilber
- 37 „ Kaliumchlorat
- 29 „ Schwefelantimon
- 7,65 „ Glaspulver

bestehen möge, nach ihrem Prozentgehalt zu quadratischen Platten von je $\frac{1}{10}$ mm Dicke zusammengelegt und diese dann alle in gleiche Teilchen zerschnitten, wobei allerdings die Gleichheit sämtlicher Satzpartikelchen eine nicht ganz zutreffende Voraussetzung ist. Der Inhalt der Teilchen soll je $\frac{1}{100}$ cbmm betragen. Mit Hilfe der spezifischen Gewichte der Bestandteile läßt sich leicht berechnen, wieviel solcher Teilchen auf die einzelnen Gemengteile entfallen¹⁵⁾.

¹⁴⁾ Ähnliche Verhältnisse gelten für andere regelmäßige Körper, desgleichen für unregelmäßige Körper. (Erinnert sei hier an die Aneinanderlagerung von Sechsecken des Benzolschemas, wobei es sich allerdings um Flächen handelt, ferner sei eine Abhandlung von Studte in Dingl. polytechn. Journ. 318, 459 usw. erwähnt: „Die theoretischen Grundlagen der Rollen- und Kugellager, in welcher die Aneinanderlagerung kugelförmiger Körper behandelt wird.“)

¹⁵⁾ Vgl. hierzu die Arbeit: „Die Größenbestimmung der Fragmente des Kakaopulvers“. Zeitschr. f. angew.

100 g des Zündsatzes würden entsprechen:

27	: 4,42	= 6,109 ccm	= 610900	} Teilchen zu je $\frac{1}{100}$ cbmm
37	: 2,326	= 15,907 „	= 1590700	
29	: 4,65	= 6,24 „	= 624000	
7,65	: 2,45	= 3,122 „	= 312200	

Addiert ergibt sich die Summe der ccm, welche von 100 g Zündsatz eingenommen werden, nämlich 31,38 ccm.

Es entfallen demnach Teilchen von:

	auf 1 ccm Satz	auf 1 cbmm Satz
Knallquecksilber	19468	19
Kaliumchlorat	50694	51
Schwefelantimon	19887	20
Glas	9951	10
	100000	100

Eigene Untersuchungen.

Methoden zur Bestimmung des Böschungswinkels werden sich in bunter Reihenfolge finden lassen¹⁶⁾; im Folgenden seien nur einige Methoden aufgeführt, die Verfasser wegen ihrer Einfachheit zu seinen Messungen verwandt hat. Sie laufen im Wesentlichen alle darauf hinaus, den Böschungswinkel in der Tangensform durch Ausmessung einer Horizontalen und einer Vertikalen festzulegen; da erstere ohne weiteres aus der Apparatur ablesbar ist, kommt es darauf an, letztere genau zu messen. Infolgedessen ist es unerlässlich, die Messung auf einer absolut sicheren und vollkommen horizontal liegenden Unterlage auszuführen, als welche Verfasser eine 1 cm dicke polierte Stahlplatte benutzte, welche an den Rändern erhöht war, um gleichzeitig vorbeigeschüttete Substanz aufzufangen.

Chem. 1908, 1140; wo sich auch zahlenmäßige Angaben finden, daß z. B. in 1 ccm des zusammengepreßten Pulvers $1430 \cdot 10^6$ kleine Teilchen vorhanden sind, dagegen $326 \cdot 10^6$, wenn man nur größte Teilchen zuläßt.

¹⁶⁾ Vgl. hierzu den Aufsatz von E. A. Küppers (Chem. Apparatur 1918, 9; Zeitschr. f. d. Schieß-Sprengstoffwesen 1918, 353), der die Mischverhältnisse in Mischtrommeln behandelt und dabei das Herabfallen des Mischgutes von der Trommelwand bei Ueberschreitung des Böschungswinkels in Betracht zieht. Ein gutes Ueberstürzen und damit Mischen findet statt, wenn man die minutliche Umdrehung der Trommel

$n = \frac{32}{\sqrt{D}}$ bis $n = \frac{35}{\sqrt{D}}$ wählt, wobei D der Trommeldurchmesser in m ist, während durchweg bei $n = \frac{42}{\sqrt{D}}$ das

Ueberstürzen aufhört. Vgl. ferner die ebenfalls auf dem Böschungswinkel basierende Methode von Gewerberat Rube (Zeitschr. f. Gewerbe-Hygiene, Unfallverhütung usw., Wien 1907, 486).

1. Normalmethode.

Aus Stahl oder Messing wurden kleine, 20 mm hohe Zylinder verwendet, deren Durchmesser 10, 20, 40 mm betragen und deren Endflächen genau parallel waren. Die Zylinderform wurde gewählt, weil sie leicht herstellbar und die Berechnung des Böschungswinkels aus ihr einfach ist; an und für sich kann eine ganz beliebige Grundfläche gewählt werden, da der Böschungswinkel von ihr unabhängig ist. Die Höhenmessung des Schüttungskegels geschieht am besten mittelst einer auf einem kleinen Stahlzylinder angebrachten Stahlnadel, welche als ein- oder zweiarmiger Hebel mit dem Drehpunkt auf dem kleinen Stahlzylinder eingerichtet ist. Man fährt mit der Nadel an den Kegel heran, stellt die Spitze genau auf die Kegelspitze ein und liest die Höhe an einem senkrechten, auf der Unterlageplatte stehenden, eisernen Lineal ab, an welches man die Nadel nach der Einstellung heranschiebt. Zweckmäßig wird der Zylinder, auf dem die Nadel angebracht ist, genau so hoch gemacht wie der, auf den die Substanz geschüttet wird, so daß man mit der Nadel direkt die Schüttungshöhe ablesen kann, ohne die Unterlage abziehen zu müssen. Es sei noch kurz ein Wort über das Schütten selbst gesagt. Die einfachste Methode ist die, daß man die Substanz auf ein kleines, in der Mitte gekniffenes Blatt von gebleimtem Papier oder Pappe (am besten eignen sich Spielkarten) schüttet, welches an dem Ende, mit dem geschüttet werden soll, spitzwinklig abgeschnitten wird, so daß eine scharfe Spitze zum Ausschütten entsteht. Das Aufschütten geschieht in der Weise, daß zunächst eine größere Substanzmenge auf den Meßkörper geschüttet wird; dann wird auf die entstandene Substanzkuppe, vom Rand aus beginnend, ringsum mehr aufgeschüttet, indem allmählich zur Mitte hin fortgeschritten wird. Dabei darf immer nur ganz wenig Substanz und diese nur aus ganz geringer Höhe, d. h. unmittelbar über der bereits aufgehäuften Substanz, ausgeschüttet werden, damit die fallenden Partikel keine eigene kinetische Energie erhalten. Wenn so viel aufgeschüttet ist, daß eine deutliche Spitze entstanden ist, wird gemessen. Es ist darauf zu sehen, daß von der Spitze aus wirklich nach allen Seiten hin gleiche Böschungslinien vorhanden sind, daß also ein wirklicher Kegel entstanden ist, was zuweilen nicht geschieht, wenn beim Aufschütten die höchste Spitze nicht senkrecht über der Mitte der Kegelsbasis zu liegen gekommen ist. Konstruieren läßt sich auch eine Vorrichtung, bei der direkt über der Mitte

des Meßkörpers ein Trichter angebracht ist, durch welchen die Substanz geschüttet wird; allein diese Methode leidet an der Ungenauigkeit, daß die Substanz aus zu großer Höhe herunterfällt, wodurch die Bildung eines Böschungskegels verhindert wird.

Genau erscheint auch folgende Methode, die sich aber nicht mit so einfachen Mitteln, wie die beiden ersten ausführen läßt, sondern eine kleine Apparatur erfordert (siehe Fig. 1). In

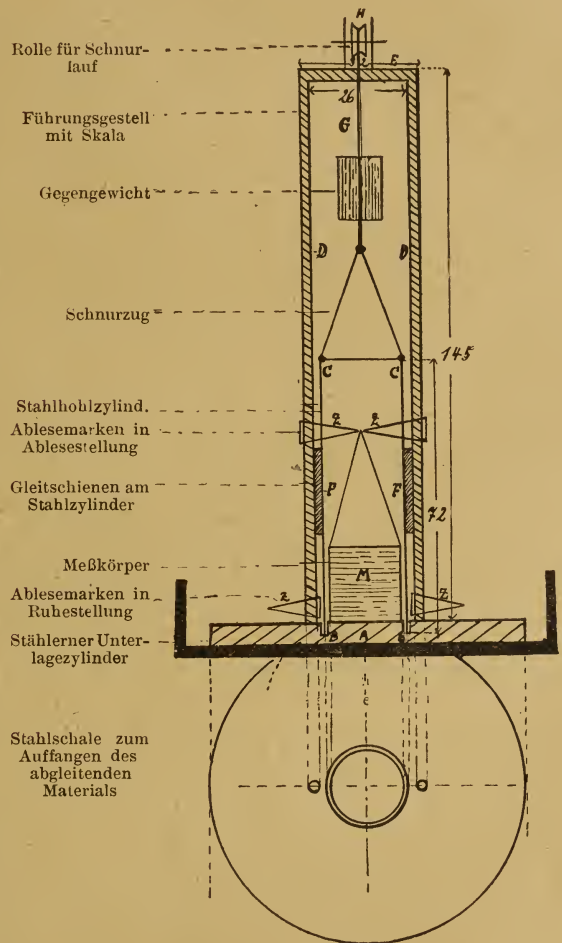


Fig. 1

einer Schale, die zum Auffangen des abfallenden Materials dient, liegt ein zylindrischer Stahlklotz A, der vollkommen horizontal geschliffen und ca. 10 mm hoch ist; er enthält eine kreisförmige Auskehlung BB, deren Durchmesser so groß zu bemessen ist, daß auf der innerhalb derselben liegenden Fläche der betr. Meßkörper M von einer der weiter unten beschriebenen Meßmethoden aufgesetzt werden kann.

In dieser Auskehlung steht senkrecht auf der Platte A ein Stahlhohlzylinder C C, der an zwei stählernen Führungsschienen D D, welche fest auf A befestigt und oben durch Querbalken E verbunden sind, gleitet. Die Führung des Zylinders wird durch zwei seitlich fest mit ihm verbundene Gleitansätze von halbzylindrischem Querschnitt F besorgt, die Ansätze sind ca. 40 bis 60 mm hoch. Der Hohlzylinder hat eine Höhe von der drei- bis viermaligen des Meßkörpers, die Höhe der Führungsschienen ist doppelt so hoch wie die des Hohlzylinders. Die Funktion des Apparates ist folgende:

Der Meßkörper M wird auf A aufgesetzt, danach der Zylinder C, der mittelst Schnurlaufs (Schnur G, Rädchen H, Gegengewicht J) auf und ab bewegt werden kann, in die Auskehlung B gebracht und die zu untersuchende Substanz oben in den Zylinder hineingefüllt. Nach beendeter Füllung wird etwas seitlich geklopft, damit die Substanz gleichmäßig verteilt ist, dann der Zylinder in die Höhe gezogen, festgestellt und die Höhe des so entstandenen Kegels gemessen.

Damit der Schüttungskegel vor Erschütterungen bewahrt bleibt, welche die Messung beeinflussen, muß die ganze Apparatur recht stabil und die beweglichen Teile in ihrer Bewegung ohne Spielraum sein. Statt der zwei Führungsschienen kann man zur Erhöhung dieses Sicherheitsmomentes deren drei oder vier, im Dreieck oder Quadrat zueinander geordnet, anbringen.

Die Höhenmessung des Schüttungskegels kann mittelst der schon beschriebenen Meßnadel geschehen; einfacher ist es, die beiden Führungsschienen mit einer Meßskala zu versehen und am Fuße einer jeden eine gleitbare Zunge Z anzubringen. Nachdem der Hohlzylinder hochgehoben, werden die beiden Zungen einzeln an den Führungsschienen emporgeschoben, zunächst — da sie um die Schiene herum drehbar sind — in senkrechter Stellung zu dem gezeichneten Schnitt des Apparates; sind sie in die Höhe der Kegelspitze gekommen, werden sie gegeneinander gekehrt, so daß die Kegelspitze genau zwischen ihren beiden Spitzen liegt, und an beiden Skalen abgelesen.

2. Methode.

Wandmethode (siehe Fig. 2).

Durch die Achse eines hohen Stahlzylinders vom Durchmesser des bei der ersten Methode verwendeten, zylindrischen Stahlzylinders ist ein

Schnitt geführt, dsgl. senkrecht zur Zylinderachse in der Höhe des eben genannten Meßkörpers, so daß als Meßkörper ein Zylinder mit aufgesetztem Halbzylinder entstanden ist. Die aufgeschüttete Substanz wird also einen Halbkegel bilden, und zwar vom halben Volumen des bei der ersten Methode erhaltenen Schüttungskegels. Theoretisch müßte also dieselbe Höhe wie beim ersten Verfahren gemessen, also derselbe Böschungswinkel gefunden werden; in Wirklichkeit wird eine größere Höhe und damit ein größerer Winkel gefunden. Dies ist dadurch bedingt, daß die Adhäsionskraft der Substanz gegen die Stahlwand in Erscheinung tritt. Da letztere naturgemäß durch das Material der Wand beeinflusst wird, müssen verschiedene Werte gefunden

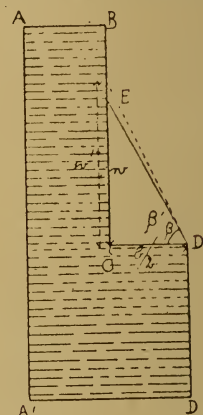


Fig. 2

werden, je nachdem ob hier Meßkörper aus Stahl, Messing, Holz, Hartgummi usw. verwendet werden.

Bei den unten angegebenen Messungen wurden Körper aus Stahl und Messing verwendet. Die gemessenen Wandhöhen sind bezeichnet mit w_e und w_m .

Ob diese Methode, d. h. vielmehr die Differenz zwischen den bei der ersten und zweiten Methode erhaltenen Höhen zur Bestimmung der Adhäsionskraft der verschiedenen Substanzen verwendet werden kann, müssen eingehendere, spätere Untersuchungen zeigen.

3. Methode.

Methode der schiefen Ebene.

Durch den geraden Stahlzylinder, der bei der Normalmethode verwendet wurde, ist ein elliptischer Schnitt gelegt worden, so daß der Zylinder um eine schiefe Ebene mit dem Neigungswinkel ν , der zweckmäßig $= 30^\circ$ gewählt wird, erhöht ist.

Die Basis ist dann nicht mehr ein Kreis, sondern eine Ellipse mit der großen Achse $A C$, mit der kleinen Achse $\frac{B C}{2} = \frac{b}{2}$. Es wurden für die Messungen zwei Größen gefertigt, nämlich:

1. $B C = 20 \text{ mm}$,
2. $B C = 40 \text{ mm}$;

die Zylinderhöhe $B B'$ betrug in jedem Falle 20 mm .

Bekannt: $\text{tg } \nu = \frac{a}{b}$; für $b = 20 \text{ mm}$ u. $\nu = 30^\circ$

ist $a = 11,55$; für $b = 40 \text{ mm}$

ist $a = 23,10$.

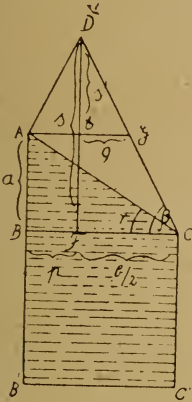


Fig. 3

Die aufgeschüttete Substanz ergibt den Böschungswinkel ADC , schafft sich selbst also gewissermaßen eine neue Unterlage AG , auf der sich ein symmetrischer Kegel aufbaut.

$$\text{Es ist: } \frac{s-a}{q} = \frac{s}{b-q}$$

$$q = \frac{b(s-a)}{2s-a}$$

$$p = \frac{bs}{2s-a}$$

$$\text{tg } \beta = \frac{2s}{b} - \text{tg } \nu.$$

Für $b = 20 \text{ mm}$ ist $\text{tg } \beta = s - \text{tg } \nu$ (s in mm gemessen). Für jede Substanz gibt es einen Maximalwinkel ν , bei dem sie von der Unterlage herunterrutscht. Dieser Grenzwinkel ist eine charakteristische Konstante. Da der Böschungswinkel von der Basis unabhängig ist, so muß man gleiche Resultate erzielen, ob man nun die Substanz auf dem ebenen Zylinder nach Methode 1 oder nach dieser Methode auf der schiefen Ebene aufschüttet.

Aus den Gleichungen:

$$\text{tg } \beta = \frac{2h}{b} \quad \text{tg } \beta = \frac{s-a}{q}$$

$$\text{folgt: } s - h = \frac{a}{2}.$$

Bei $\nu = 30^\circ$ hat a den konstanten Wert $11,55$, $\frac{a}{2} = 5,775$; h und s werden direkt gemessen.

Folgende Messungen ergeben tatsächlich, daß bei beiden Methoden dieselben Böschungswinkel erhalten werden, wenn die Substanzen sich normal verhalten, also nicht klumpen usw.:

Substanz	s gemess. mm	h gemess. mm	s - h mm	Differenz gegen $\frac{a}{2} = 5,775$ mm
Schwefelantimon	22,2	16,4	5,8	+ 0,025
Kaliumchlorat, gekleint u. ge- siebt	16,0	10,2	5,8	+ 0,025
Glas, gekleint u. gesiebt	17,3	11,6	5,7	- 0,075
Pikrinsäure . .	25,0	19,2	5,8	+ 0,025
Dinitronaphthol .	22,9	17,2	5,7	- 0,075

Viel schlechter ist die Uebereinstimmung bei folgenden Substanzen, bei denen Klumpenbildung nicht vermieden werden konnte:

Glasstaub . . .	27,4	19,4	8,0	+ 2,225
Staub v. Kalium- chlorat	26,4	19,3	7,1	+ 1,325

Eine Variation der eben beschriebenen Methode besteht darin, daß zwei schiefe Ebenen aneinander gelegt werden (Fig. 4).

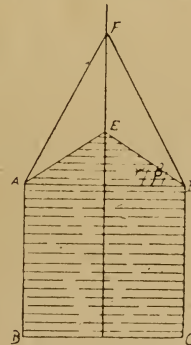


Fig. 4

Es ist leicht einzusehen, daß die Schüttungshöhe hier genau dieselbe sein muß wie bei der Normalmethode, wenn die Basis der Meßkörper

beide Male $= b$ ist, indem sich gewissermaßen zwei Schüttkegel in der Mitte aneinanderlegen. Es ist ferner ersichtlich, daß die Schütthöhe und damit der Böschungswinkel unabhängig sind von dem Neigungswinkel der schiefen Ebenen; letzterer kann beliebig gewählt werden; nur darf er nicht so groß sein, daß er den Reibungswinkel der Substanz erreicht, weil letztere dann bei der Messung abrutscht.

Die eben beschriebene Methode läßt neben der skizzierten Ausführung, wonach zwei schiefe Ebenen mit der durch die Höhe derselben gelegten Fläche zusammenstoßen, noch die weitere zu, wonach unendlich viele schiefe Ebenen, d. h. ein Kegel von der Höhe der schiefen Ebenen auf den zylindrischen Meßkörper aufgesetzt wird; die Schüttungshöhe ist dieselbe wie bei der erstgenannten Ausführung.

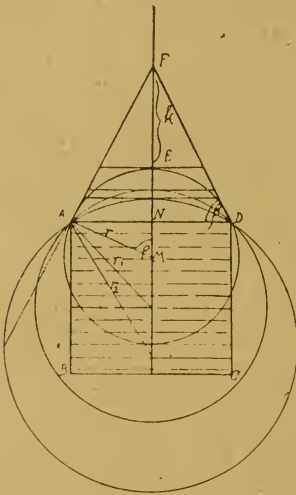


Fig. 4a

Ebenfalls dieselbe Schüttungshöhe wird erhalten, wenn der eben genannte, kegelförmige Aufsatz auf den Meßkörper durch die ihn umschreibende Kalotte, also durch eine Kugelfläche, ersetzt wird. Dieselbe Schüttungshöhe wie beim einfachen geraden Zylinder und wie bei dem eben erwähnten Kegelzylinder wird bei der Kugeloberfläche aber nur erhalten, solange die Kalottenhöhe so niedrig bleibt, daß der freie Schenkel des Böschungswinkels AF die untere größere Kugelkalotte als Sekante trifft; die Grenzkugel ist diejenige, für die AF Tangente wird (Fig. 4a).

Wird die Höhe der oberen Kalotte größer, so daß AF diese als Sekante schneidet, dann steigt die Schüttungshöhe (Fig. 4b). Man erkennt diese Verhältnisse leicht, wenn man durch

den Schnittpunkt der Kugel mit dem auf der Oberfläche des zylindrischen Normalmeßkörpers errichteten Mittellot Parallelen zu der Zylinderoberfläche legt, welche allesamt Grundflächen neuer Kegel mit ein und demselben Böschungswinkel werden.

In Fig. 4b müssen natürlich, da die Böschungshöhen zunehmen, auch die Grundkanten wachsen, da β konstant ist; da ferner die Böschungslinien sämtlich parallel und Tangenten an den betreffenden Kugeln sind, so müssen auch die auf den Tangenten senkrecht stehenden Radien parallel sein und von der nach unten verlängerten Schüttungshöhe Stücke abschneiden, welche einmal von den Radiendifferenzen, dann von den Differenzen der Schüttungshöhen abhängen. Die Tangentenpunkte ergeben eine Kurve (gestrichelte Kurve Fig. 4b). Allgemein

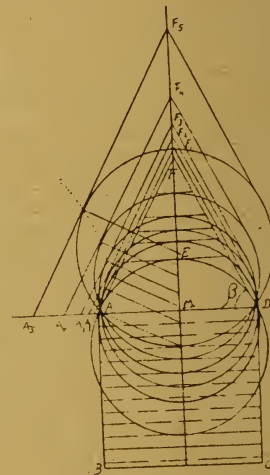


Fig. 4b

gilt folgendes: Wird nicht auf eine Kalotte, sondern auf eine Vollkugelfläche aufgeschüttet, so wird die Böschungslinie stets Tangente an der Kugel (Fig. 4a).

Gemessen wird z. B. bei der Kugel mit Radius r , die Schüttungshöhe $FE = k$ (gewöhnlich wohl die Schütthöhe verlängert um den Kugeldurchmesser, also $k + 2r$). Der auf dem Normalzylinder gemessenen Schütthöhe entspricht $k + EN$. Diese Höhe $k + EN$ wird gleich der Höhe h bei Methode 1, wenn der Kalottenradius $= \frac{b}{2}$ wird, d. h. wenn der Kugelradius den Wert hat:

$$\sin \beta = \frac{b}{2r} \quad r = \frac{b}{2 \sin \beta}$$

Gleiche Verhältnisse, wie hier bei der Kugel demonstriert, gelten bei andersartig gekrümmten Oberflächen der Meßkörper.

4. Methode.

Verschiebungsmethode.

(Der Punkt der Kegelspitze wird in seitlicher Verschiebung gemessen, Fig. 5).

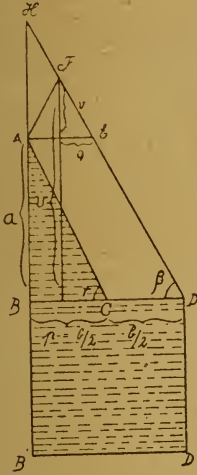


Fig. 5

Zum Messen dient der aus einem Stück gefertigte Körper $ABB'DD'$, bestehend aus Zylinder mit aufgesetztem Halbkegel; Neigungswinkel ν wird am besten $= 60^\circ$ und CD gleich $\frac{b}{2}$ (siehe die früheren Methoden) gewählt. Die unter dem Böschungswinkel β aufgeschüttete Substanz wird ihren höchsten Punkt F im Schnittpunkt des freien Schenkels von β = DF mit der Mittelsenkrechten auf der durch A zu BD gezogenen Parallelen AE erreichen; höher hinauf läßt sich die Substanz nicht schütten, Punkt F nicht weiter nach links verschieben, weil die Substanz über A hinaus abgelenkt.

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{v}{q} = \frac{HA}{2q} \quad (HA = 2v)$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2v - a}{\frac{b}{2} + p} = \frac{2v - a}{\frac{b}{2} + \frac{a}{\operatorname{tg} \nu}}$$

$$\text{Bei } \beta = 45^\circ = \nu \text{ wird } v = a + \frac{b}{4}.$$

Beim Vergleich der nach dieser Methode gefundenen Höhe v mit der nach der Normalmethode gefundenen h ergibt sich: $v - h = \frac{a}{2}$, d. h. man

erhält dasselbe Resultat wie bei der Höhenvergleichung der Methode 3. Die bei der Methode der schiefen Ebene mit Neigungswinkel $\nu = 30^\circ$ erhaltene Höhe ist demnach gleich der nach der Verschiebungsmethode mit Neigungswinkel $\nu = 60^\circ$ erhaltenen Höhe.

Für die Herstellung des Meßkörpers durch Abdrehen ist es zweckmäßiger, statt des Kegels einen Kegelstumpf auszuarbeiten ($AA'BC'$, Fig. 5a). Die Schüttung ergibt dann den höchsten Punkt F als Schnittpunkt des freien Schenkels von β und der Mittelsenkrechten von $AA'E$; die an diesem Meßkörper erhaltene Höhe f ist kleiner als diejenige, die bei vollem Kegel erhalten wird, da dann bei Höhe v der höchste Punkt F' ist. Es ergibt sich die Beziehung: $v - f = \frac{1}{2} \left(\frac{b}{2} \operatorname{tg} \nu - a \right)$, wenn Kegel und Kegelstumpf die gleiche Basis $\frac{b}{2}$ haben. Der Böschungswinkel errechnet sich als:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2f - a}{b}.$$

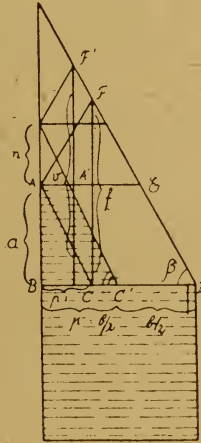


Fig. 5a

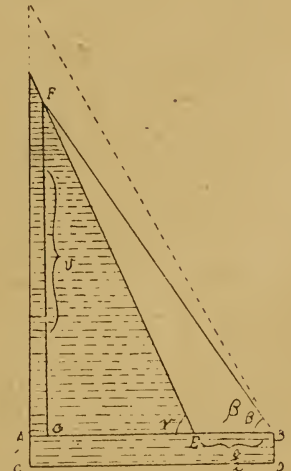


Fig. 5b

Wird CA über A hinaus verlängert, so wird immer ein Schnittpunkt von CA und DF erhalten, solange $\beta < \nu$; bei $\beta = \nu$ laufen beide parallel, bei $\beta > \nu$ wird der Schnittpunkt in der rückwärtigen Verlängerung von CA und FD gefunden. Es ergibt sich:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2a \cdot \operatorname{tg} \nu}{b \cdot \operatorname{tg} \nu + 2a}.$$

Diese Modifikation der Verschiebungsmethode erlaubt die Anwendung eines einfachen Meßverfahrens (Fig. 5b). Am Meßkörper bleibt

$CD = \frac{b}{2}$ bestehen, CA wird aber unter $\nu = 60^\circ$ sehr lang gemacht, so daß stets der freie Schenkel von β auf CA zum Schnitt gebracht werden kann. EF wird zweckmäßig mit einer Skala versehen, die ohne weiteres, fußend auf oben stehender Formel, die Werte für β abzulesen gestattet.

5. Methode.

Die Kegelfallmethode (Fig. 6) benutzt einen Vollkegel mit bestimmten Winkel ν . Diese Kegel können z. B. (siehe Fig.) auf einen aus einer Unterlage hervorragenden Dorn gesteckt oder auf eine Schraube aufgeschraubt werden; der

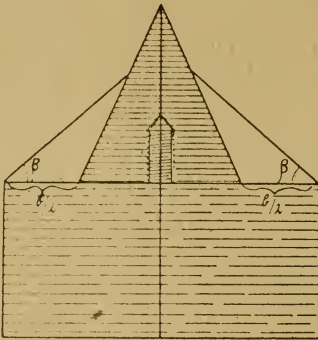


Fig. 6

auf dem Zylinder freibleibende Raum hat zweckmäßig wieder den Durchmesser $= \frac{b}{2}$. Man läßt die Substanz über die Kegelspitze hinwegfallen, bis sie beiderseits über die Ränder des Zylinders herabrinnt. Nun liest man die Werte für β ab, da der Kegel mit einer Teilung (Kreise parallel zum Grundkreis), welche genau derjenigen an der vorhergehenden Figur entspricht, versehen ist. Zweckmäßig wählt man, um Vergleichswerte zu bekommen, Kegel mit verschiedenem ν , z. B. 30° , 45° , 60° bei konstanter Grundfläche.

6. Methode.

Eine Apparatur mit direkter Winkelmessung zeigt Fig. 7; sie sei ihrer Einfachheit halber erwähnt, wenn sie auch vom Verfasser nicht benutzt wurde. Der eine Schenkel des Böschungswinkels wird, wie auch bei den anderen Methoden vom Durchmesser der Basis des Schüttungskegels gebildet, der andere von einem mittelst Scharniers beweglichen Stahlstäbchen. Das Scharnier ist in der Höhe der Basis angebracht, so daß der freie Schenkel durch Drehung direkt an die Böschungslinie des aufgeschütteten Kegels

herangelegt werden kann; das Stahlstäbchen ist so lang, daß es nach dem Anlegen über die Böschungsspitze hinweg zwischen zwei senkrecht stehende Stahlschienen fällt, welche genau diametral dem Stäbchen gegenüber fest mit der Basis verbunden und mit einer Einteilung versehen sind (siehe Fig. 7). Es gilt folgende Beziehung:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{2h}{b}.$$

Da b als Konstante bekannt ist, $2h$ gemessen wird, so kann der auf den Meßschienen angebrachten Teilung der Wert $\frac{2h}{b}$ als Maßstab zugrunde gelegt werden, so daß sofort der Böschungswinkel β abgelesen werden kann. Zur

Die beiden hintereinander stehenden Meßschienen

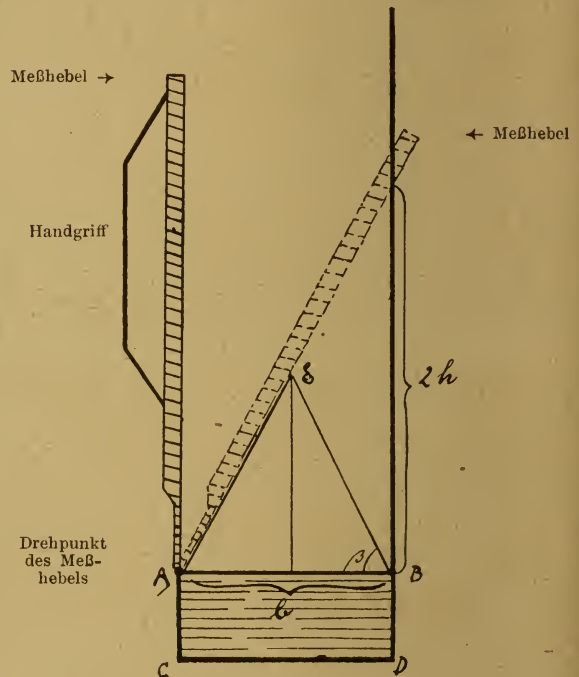


Fig. 7

Erzielung größerer Genauigkeit ist das Stahlstäbchen am oberen Ende stark abgeplattet, damit es bequem und genau zwischen die beiden eng aneinanderliegenden Meßschienen gepreßt werden kann.

Diese Methode empfiehlt sich besonders als Kontrollmethode der genannten anderen, weil es vorkommen kann, daß beim Aufschütten wohl ein höchster Punkt, aber keine gerade, sondern eine etwas eingewellte Böschungslinie erhalten wird, wodurch die Messung der Spitzenhöhe ein ungenaues Resultat für die Böschungshöhe liefert.

Nr.	Substanz und Zusammensetzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h_{10}	h_{20}	w_e	w_m	s_{10}	v_{20}	Berechnung von β
			Länge	Breite							
1	Eisenpulver	7,5	0,014	0,007	12,5	24,0	13,0	13,0	19,5	28,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 68^{\circ} 12' \\ w = 68^{\circ} 58' \\ v = 69^{\circ} 48' \end{array} \right.$
2	Messingpulver . . .	8,6	0,035	0,04	22,0	41,5	21,5	21,0	25,0	53,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 12' \\ w = 76^{\circ} 55' \\ v = 76^{\circ} 13' \end{array} \right.$
3	Zinnober	8,12	0,03	0,025	14,0	27,5	14,5	14,5	20,0	36,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 70^{\circ} 21' \\ w = 70^{\circ} 59' \\ v = 71^{\circ} 25' \end{array} \right.$
4	Braunstein (gepulvert)	5,0	0,03	0,03	20,0	41,0	20,0	19,0	26,0	52,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 75^{\circ} 58' \\ v = 77^{\circ} 50' \end{array} \right.$
5	Bleichlorid	5,8	0,028	0,025	23,0	42,0	25,0	25,0	29,5	61,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 44' \\ w = 78^{\circ} 41' \\ v = 77^{\circ} 31' \end{array} \right.$
6	Quecksilbercyanid .	3,77	0,04	0,035	7,9	15,0	8,5	8,4	rutscht ab	19,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 57^{\circ} 40' \\ w = 59^{\circ} 34' \\ v = 59^{\circ} 42' \end{array} \right.$
7	Kadmiumazetat . .	—	0,04	0,04	18,0	35,5	22,0	21,5	27,0	52,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 74^{\circ} 27' \\ w = 76^{\circ} 53' \\ v = 75^{\circ} 58' \end{array} \right.$
8	Ammoniumsulfat . .	1,77	0,10	0,10	9,0	18,2	10,5	10,5	rutscht ab	21,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 60^{\circ} 54' \\ w = 64^{\circ} 29' \\ v = 61^{\circ} 56' \end{array} \right.$
9	Bleiazetat	2,5	0,035	0,035	23,5	42,5	25,0	24,5	31,0	68,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 59' \\ w = 78^{\circ} 41' \\ v = 78^{\circ} 22' \end{array} \right.$
10	Bleisulfid	7,5	0,05	0,04	13,5	24,5	14,5	14,8	22,0	33,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 69^{\circ} 41' \\ w = 70^{\circ} 59' \\ v = 69^{\circ} 34' \end{array} \right.$
11	Kupferkarbonat . .	3,8	0,03	0,03	17,8	34,0	19,5	19,5	25,0	44,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 74^{\circ} 19' \\ w = 75^{\circ} 37' \\ v = 74^{\circ} 9' \end{array} \right.$
12	Kieselgur	—	0,07	0,06	16,8	32,0	18,0	17,6	21,5	45,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 73^{\circ} 26' \\ w = 74^{\circ} 28' \\ v = 73^{\circ} 40' \end{array} \right.$
13	Zinksulfat (fein) . .	2,0	0,025	0,025	19,0	37,0	20,5	20,5	27,5	43,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 75^{\circ} 15' \\ w = 76^{\circ} 17' \\ v = 73^{\circ} 48' \end{array} \right.$
14	Zinksulfat (grob) . .	2,0	0,09	0,08	9,5	18,0	9,5	9,5	rutscht ab	21,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 62^{\circ} 14' \\ w = 62^{\circ} 14' \\ v = 61^{\circ} 56' \end{array} \right.$
15	Aluminiumazetat . .	—	0,038	0,035	16,0	30,5	17,0	17,0	19,0	38,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^{\circ} 39' \\ w = 73^{\circ} 37' \\ v = 72^{\circ} 12' \end{array} \right.$
16	Natriumchlorid . . .	2,13	0,06	0,05	23,5	47,5	25,0	24,8	31,0	68,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 59' \\ w = 78^{\circ} 36' \\ v = 78^{\circ} 22' \end{array} \right.$
17	Gelbes Blutlaugensalz	2,45	0,07	0,05	23,6	44,5	25,0	24,5	30,4	65,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 78^{\circ} 2' \\ w = 78^{\circ} 36' \\ v = 78^{\circ} 1' \end{array} \right.$
18	Phosphor. Kupfer . . (15 Proz.)	—	0,02	0,018	9,0	17,8	9,5	9,0	rutscht ab	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 60^{\circ} 57' \\ w = 62^{\circ} 14' \\ v = 60^{\circ} 21' \end{array} \right.$

Nr.	Substanz und Zusammensetzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h_{10}	h_{20}	w_e	w_m	s_{10}	v_{20}	Berechnung von β
			Länge	Breite							
19	Talkum (gepulvert) .	2,7	0,03	0,02	23,5	44,8	23,6	24,0	28,0	52,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 59' \\ w = 78^{\circ} 8' \\ v = 76^{\circ} 10' \end{array} \right.$
20	Polierrot	2,4	0,02	0,02	19,0	37,0	19,0	20,0	22,5	48,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 75^{\circ} 15' \\ w = 75^{\circ} 58' \\ v = 75^{\circ} 5' \end{array} \right.$
21	Polierrot für Kupfer .	2,4	0,02	0,03	16,0	30,0	15,8	15,5	21,5	39,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^{\circ} 39' \\ w = 72^{\circ} 2' \\ v = 72^{\circ} 34' \end{array} \right.$
22	Goldschwefel (hochrot)	4,7	0,018	0,012	15,0	28,0	15,0	15,0	21,0	38,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 71^{\circ} 34' \\ w = 71^{\circ} 34' \\ v = 72^{\circ} 15' \end{array} \right.$
23	Goldschwefel (gelbrot)	4,7	0,026	0,02	12,0	23,0	13,0	13,1	21,0	32,8	$\left\{ \begin{array}{l} h = 67^{\circ} 23' \\ w = 68^{\circ} 58' \\ v = 70^{\circ} 3' \end{array} \right.$
24	Magnesia usta . . .	3,5	0,034	0,023	16,0	31,0	17,0	16,0	23,6	38,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^{\circ} 39' \\ w = 73^{\circ} 37' \\ v = 72^{\circ} 25' \end{array} \right.$
25	Gips	2,32	0,02	0,02	22,0	43,0	23,0	23,0	29,0	48,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 12' \\ w = 77^{\circ} 44' \\ v = 75^{\circ} 13' \end{array} \right.$
26	Kryolith	2,62	0,019	0,018	23,0	44,0	23,0	22,6	28,9	54,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \\ v = \end{array} \right\} 77^{\circ} 44'$ $\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \\ v = \end{array} \right\} 76^{\circ} 22'$
27	Hexamethylentetramin (Formin) grobkrist.	—	0,07	0,04	9,0	17,2	9,0	9,0	11,5	22,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \\ v = \end{array} \right\} 60^{\circ} 57'$ $\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \\ v = \end{array} \right\} 62^{\circ} 48'$
28	Formin (gepulvert) .	—	0,03	0,03	13,0	24,2	13,0	13,0	—	34,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \\ v = \end{array} \right\} 68^{\circ} 57'$ $\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \\ v = \end{array} \right\} 70^{\circ} 34'$
29	Lampenschwarz . .	—	0,07	0,03	12,2	20,4	13,0	—	rutscht ab	30,4	$\left\{ \begin{array}{l} h = 67^{\circ} 43' \\ w = 68^{\circ} 58' \\ v = 68^{\circ} 47' \end{array} \right.$
30	Schellack (pulverisiert)	—	0,015	0,015	15,2	29,5	15,5	—	20,4	36,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 71^{\circ} 47' \\ w = 72^{\circ} 7' \\ v = 72^{\circ} 51' \end{array} \right.$
31	Antifebrin	—	0,06	0,05	16,0	31,0	17,0	16,8	22,0	38,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^{\circ} 39' \\ w = 73^{\circ} 36' \\ v = 72^{\circ} 25' \end{array} \right.$
32	Drachenblut	—	0,02	0,02	24,0	41,4	25,0	24,5	30,0	bleibt hängen	$\left\{ \begin{array}{l} h = 78^{\circ} 14' \\ w = 78^{\circ} 41' \\ v = \end{array} \right.$
33	Gallussäure	1,7	0,03	0,008	28,0	56,0	30,0	28,5	35,0	72,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 79^{\circ} 52' \\ w = 80^{\circ} 32' \\ v = 79^{\circ} 46' \end{array} \right.$
34	Tannin	—	0,018	0,015	22,0	41,5	24,0	24,0	29,5	58,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 12' \\ w = 78^{\circ} 14' \\ v = 77^{\circ} 0' \end{array} \right.$
35	Weinstein	1,95	0,02	0,02	21,0	40,5	23,0	22,5	28,0	49,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 76^{\circ} 36' \\ w = 77^{\circ} 44' \\ v = 75^{\circ} 21' \end{array} \right.$
36	Milchzucker	1,52	0,012	0,012	23,5	46,0	25,0	25,5	35,0	65,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 77^{\circ} 59' \\ w = 78^{\circ} 54' \\ v = 78^{\circ} 1' \end{array} \right.$

Nr.	Substanz und Zusammensetzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h_{10}	h_{20}	W_e	W_m	S_{10}	V_{20}	Berechnung von β
			Länge	Breite							
37	Milchsaurer Kalk . .	—	0,038	0,035	20,0	41,0	22,0	21,8	27,0	52,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 75^{\circ} 58' \\ w = 77^{\circ} 12' \\ v = 76^{\circ} 6' \end{array} \right.$
38	Salizylsaurer Natrium	—	0,2	0,18	10,0	16,5	9,8	9,5	rutscht ab	22,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 63^{\circ} 26' \\ w = 62^{\circ} 58' \\ v = 63^{\circ} 1' \end{array} \right.$
39	Hydroxylaminchlor- hydrat	1,68	0,09	0,08	20,5	43,0	21,5	21,0	23,5	53,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 76^{\circ} 17' \\ w = 76^{\circ} 54' \\ v = 76^{\circ} 21' \end{array} \right.$
40	Pikrinsäure (grobkri- stallinisch) . . .	1,74	0,02	0,02	19,2	—	20,2	—	25,0	51,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 75^{\circ} 24' \\ w = 76^{\circ} 6' \\ v = 75^{\circ} 42' \end{array} \right.$
41	Dinitronaphthol (Nadeln)	—	0,015	0,005	17,2	—	18,0	—	22,9	48,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 73^{\circ} 47' \\ w = 74^{\circ} 28' \\ v = 75^{\circ} 13' \end{array} \right.$
42	Magnesiumpulver (grob)	1,74	0,07	0,04	19,8	36,0	19,0	19,0	27,6	47,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = \\ w = \end{array} \right\} 75^{\circ} 50'$ $v = 74^{\circ} 53'$
43	Magnesiumpulver (fein)	1,74	0,03	0,04	24,5	42,0	25,0	25,0	27,9	58,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 78^{\circ} 28' \\ w = 78^{\circ} 41' \\ v = 77^{\circ} 0' \end{array} \right.$
44	Magnesiumsatz mit Schwefel 64 Proz. Ba(NO ₃) ₂ 16 „ Schwefel 20 „ Magnesium	—	0,04	0,02	16,2	32,0	18,0	—	26,0	43,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^{\circ} 51' \\ w = 74^{\circ} 28' \\ v = 73^{\circ} 47' \end{array} \right.$
45	Magnesiumsatz ohne Schwefel 69 Proz. Ba(NO ₃) ₂ 6 „ Schellack 25 „ Magnesium	—	0,04	0,02	16,0	31,5	18,2	—	—	sinkt zusam- men	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^{\circ} 39' \\ w = 74^{\circ} 38' \end{array} \right.$
46	Lichtspursatz (fein) . 46 Proz. Ba(NO ₃) ₂ 24 „ Magnesium 30 „ Albertfollösung	—	0,4	0,03	9,5	19,5	10,5	11,0	rutscht ab	25,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 62^{\circ} 14' \\ w = 64^{\circ} 32' \\ v = 65^{\circ} 43' \end{array} \right.$
47	Lichtspursatz (mittel)	—	0,4	0,3	9,0	18,0	9,5	9,0	rutscht ab	21,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 60^{\circ} 57' \\ w = 62^{\circ} 14' \\ v = 62^{\circ} 16' \end{array} \right.$
48	Lichtspursatz (grob)	—	1,2	1,0	8,6	17,0	9,0	8,6	rutscht ab	20,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 59^{\circ} 50' \\ w = 60^{\circ} 56' \\ v = 60^{\circ} 45' \end{array} \right.$
49	Legierung von Alumi- nium - Magnesium 50 : 50 (grob) . .	—	0,09	0,09	10,5	20,5	10,6	10,6	rutscht ab	25,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 64^{\circ} 32' \\ w = 64^{\circ} 39' \\ v = 65^{\circ} 29' \end{array} \right.$
50	Legierung von Alumi- nium - Magnesium 50 : 50 (fein) . .	—	0,03	0,018	18,5	34,0	19,0	18,6	22,0	39,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 74^{\circ} 52' \\ w = 75^{\circ} 15' \\ v = 72^{\circ} 38' \end{array} \right.$

Nr.	Substanz und Zusammensetzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h_{10}	h_{20}	w_0	w_m	s_{10}	v_{20}	Berechnung von β
			Länge	Breite							
51	Legierung von Aluminium - Magnesium 40 : 60 (fein) . .	—	0,10	0,08	16,0	31,0	16,1	16,2	19,5	37,8	$\left\{ \begin{array}{l} h = 72^\circ 39' \\ w = 72^\circ 51' \\ v = 72^\circ 15' \end{array} \right.$
52	Legierung von Aluminium - Magnesium 40 : 60 (grob) . .	—	0,02	0,02	9,9	18,4	9,4	9,5	rutscht ab	21,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 63^\circ 12' \\ w = 62^\circ 0' \\ v = 61^\circ 56' \end{array} \right.$
53	Kaliumnitrat . . .	2,08	0,035	0,03	11,8	23,8	13,1	—	rutscht ab	30,8	$\left\{ \begin{array}{l} h = 67^\circ 2' \\ w = 69^\circ 7' \\ v = 69^\circ 2' \end{array} \right.$
54	Bariumnitrat . . .	3,2	0,027	0,025	14,7	23,2	14,6	—	—	19,8	$\left\{ \begin{array}{l} h = 71^\circ 13' \\ w = 71^\circ 6' \\ v = 70^\circ 34' \end{array} \right.$
55	Bariumchlorat . . .	3,18	0,03	0,025	18,2	34,6	20,0	—	—	26,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 74^\circ 38' \\ w = 75^\circ 58' \\ v = 75^\circ 58' \end{array} \right.$
56	Strontiumoxalat . .	—	0,036	0,036	18,4	34,8	20,0	—	rutscht ab	49,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 74^\circ 48' \\ w = 75^\circ 58' \\ v = 75^\circ 22' \end{array} \right.$
57	Quecksilberchlorür .	6,56	0,008	0,008	17,4	33,0	18,0	—	—	23,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 73^\circ 58' \\ w = 74^\circ 28' \\ v = — \end{array} \right.$
58	Schwefel (gemahlen)	2,0	0,013	0,01	14,0	29,0	—	—	rutscht ab	36,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 70^\circ 21' \\ w = — \\ v = 71^\circ 34' \end{array} \right.$
59	Barytschellack . . . 92 Proz. $Ba(NO_3)_2$ 8 „ Schellack	—	0,018	0,015	15,2	30,2	17,6	—	22,4	41,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 71^\circ 48' \\ w = 74^\circ 8' \\ v = 73^\circ 10' \end{array} \right.$
60	Barytschwefel . . . 80 Proz. $Ba(NO_3)_2$ 20 „ Schwefel	—	0,03	0,02	25,5	49,5	26,0	25,8	34,0	69,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 78^\circ 54' \\ w = 79^\circ 7' \\ v = 78^\circ 32' \end{array} \right.$
61	Antimonsatz . . . 9 Proz. Schwefel- [antimon 60 „ Salpeter 18 „ Schwefel 14 „ Geschützpulv.	—	0,017	0,017	30,0	56,0	31,5	30,0	37,0	71,0	$\left\{ \begin{array}{l} h = 80^\circ 32' \\ \bar{w} = 80^\circ 58' \\ v = 79^\circ 30' \end{array} \right.$
62	Zwischensatz . . . 32 Proz. Salpeter 18 „ Schwefel 8 „ Geschützpulv. 10 „ Magnesium 32 „ Bariumnitrat	—	0,03	0,03	31,0	58,0	31,0	30,0	37,5	72,5	$\left\{ \begin{array}{l} h = 80^\circ 50' \\ w = 80^\circ 32' \\ v = 78^\circ 55' \end{array} \right.$

Nr.	Substanz und Zusammensetzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h_{10}	h_{20}	w_e	w_m	s_{10}	v_{20}	Gewicht bei h_{10} g	Berechnung von β
			Länge	Breite								
63	Brandsatz 63 Proz. Salpeter 20 „ Schwefel 17 „ Geschützpulv.	—	0,015	0,015	27,0	28,8	30,6	28,5	36,7	73,5	—	$\begin{cases} h = 79^\circ 31' \\ w = 80^\circ 43' \\ v = 79^\circ 4' \end{cases}$
64	Roter Leuchtsatz . . 22 Proz. Strontium- [oxalat 2 „ Milchzucker 61 „ Kaliumchlorat 8 „ Schellack 5 „ Quecksilber- [chlorür 1 „ Lampen- [schwarz	—	0,015	0,015	17,0	33,0	20,5	19,0	24,0	42,5	—	$\begin{cases} h = 73^\circ 37' \\ w = 76^\circ 17' \\ v = 73^\circ 44' \end{cases}$
65	Grüner Leuchtsatz . 85 Proz. Bariumchlorat 10 „ Quecksilber- [chlorür 5 „ Schellack	—	0,02	0,02	25,0	48,0	25,0	25,0	37,8	71,0	—	$\begin{cases} h = \\ w = \end{cases} 78^\circ 41' \\ v = 79^\circ 33'$
66	Glas (gekleint) . .	2,56	0,04	0,04	11,6	23,2	12,2	—	17,3	24,0	—	$\begin{cases} h = 66^\circ 41' \\ w = 67^\circ 43' \\ v = 64^\circ 35' \end{cases}$
67	Glasstaub	2,56	0,005	0,01	19,4	36,4	20,2	—	27,4	46,0	—	$\begin{cases} h = 75^\circ 33' \\ w = 76^\circ 6' \\ v = 74^\circ 34' \end{cases}$
68	Kaliumchlorat . . . (Santoninform)	2,33	0,08	0,06	9,0	17,8	9,5	9,4	rutscht ab	22,0	0,9926 $h_{20} =$ 7,8242	$\begin{cases} h = 60^\circ 57' \\ w = 62^\circ 14' \\ v = 62^\circ 49' \end{cases}$
69	Kaliumchlorat . . . (gekleint)	2,33	0,04	0,02	9,1	17,9	9,5	9,3	rutscht ab	23,0	1,1159 $h_{20} =$ 8,5450	$\begin{cases} h = 61^\circ 13' \\ w = 62^\circ 14' \\ v = 63^\circ 50' \end{cases}$
70	Kaliumchlorat (Staub)	2,33	0,013	0,013	19,3	32,6	19,0	19,5	27,2	58,0	1,4262 $h_{20} =$ 9,4608	$\begin{cases} h = 75^\circ 29' \\ w = 75^\circ 37' \\ v = 76^\circ 59' \end{cases}$

Nr.	Substanz und Zusammensetzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h_{10}	h_{20}	w_e	w_m	s_{10}	v_{20}	Gewicht bei h_{10} g	Berechnung von β
			Länge	Breite								
71	Schwefelantimon . .	4,6	0,03	0,025	16,4	31,0	18,0	18,3	22,2	—	2,5385 $h_{20} = 19,7360$	$\begin{cases} h = 73^\circ 2' \\ w = 74^\circ 43' \\ v = 75^\circ 32' \end{cases}$
72	Zündsatz 88 . . . 27 Proz. Knallqueck- [silber 29 „ Schwefel- [antimon 37 „ Kaliumchlorat 6 „ Glas	—	0,02	0,02	10,9	—	12,0	11,6	14,6	25,8	—	$\begin{cases} h = 65^\circ 22' \\ w = 67^\circ 23' \\ v = 65^\circ 59' \end{cases}$
73	Zündsatz 71/84 . . 15 Proz. Knallqueck- [silber 33 „ Schwefel- [antimon 45 „ Kaliumchlorat 7 „ Glas	—	0,02	0,02	11,0	—	11,5	11,6	rutscht ab	27,5	—	$\begin{cases} h = 65^\circ 33' \\ w = 66^\circ 41' \\ v = 67^\circ 8' \end{cases}$
74	Zündsatz 3 14 Proz. n. Gewehr- [Pulver 17 „ Knallqueck- [silber 30 „ Schwefel- [antimon 45 „ Kaliumchlorat 4 „ Glas	—	0,02	0,02	9,8	—	10,2	10,2	16,0	24,0	—	$\begin{cases} h = 62^\circ 58' \\ w = 63^\circ 53' \\ v = 64^\circ 35' \end{cases}$
75	Zündpillensatz . . . 53 Proz. Kaliumchlorat 30 „ Schwefel- [antimon 18 „ n. Gewehr- [Pulver	—	0,02	0,02	10,2	20,2	10,5	10,4	15,8	27,0	—	$\begin{cases} h = 63^\circ 53' \\ w = 64^\circ 32' \\ v = 66^\circ 56' \end{cases}$
76	Knallquecksilber . . (grau)	4,42	0,02	0,02	$h_6 = \begin{cases} 6,9 \\ 7,1 \end{cases}$	$w_{e(6)} = 7,5$	$w_{m(6)} = 7,6$	—	—	—	—	$\begin{cases} h = 70^\circ 21' \\ w = 71^\circ 45' \\ — \end{cases}$

Nr.	Substanz und Zusammen- setzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm		h ₁₀	h ₂₀	w _e	w _m	s ₁₀	v ₂₀	Gewicht bei h ₁₀ g	Kornzahl bei h ₁₀	Berechnung von β
			Länge	Breite									
77	Knallquecksilber (weiß)	4,42	0,03	0,02	h ₅ = 7,0		w ₀ (₆) = 7,6	w _m (₆) = 7,6	—	—	—	—	$\begin{cases} h = 70^{\circ} 21' \\ w = 71^{\circ} 45' \\ v = \text{—} \end{cases}$
78	Quecksilberoxyd (rot)	4,42	0,02	0,02	13,6	—	14,2	14,4	—	30,5	—	—	$\begin{cases} h = 69^{\circ} 49' \\ w = 70^{\circ} 51' \\ v = 71^{\circ} 22' \end{cases}$
79	Neues Gewehrpulver 71 76 Proz. Kalisalpeter 9 " Schwefel 15 " Faulbaumholz- [kohle	ca. 1,75	0,76—1,5	—	8,9	17,5	9,3	—	—	—	0,9846	1030	$\begin{cases} h = 60^{\circ} 40' \\ w = 61^{\circ} 44' \\ v = \text{—} \end{cases}$
80	Feinkörn. Geschützpulver (poliert) 74 Proz. Kalisalpeter 10 " Schwefel 16 " Holzkohle	ca. 1,7	0,6—1,2	—	7,7 7,9	14,9	8,2 8,4	7,8 8,0	—	—	1,0868	1350	$\begin{cases} h = 57^{\circ} 20' \\ w = 59^{\circ} 14' \\ v = \text{—} \end{cases}$
81	Musketenpulver (poliert) 74 Proz. Kalisalpeter 10 " Schwefel 16 " Buchenholz- [kohle	ca. 1,55	0,2—1,0	—	8,0	15,6	8,5	8,6	—	—	0,8454	3645	$\begin{cases} h = 58^{\circ} 0' \\ w = 59^{\circ} 49' \\ v = \text{—} \end{cases}$
82	Sprengpulver 16 . . . 75 Proz. Kalisalpeter 10 " Schwefel 15 " Buchenholz- [kohle	ca. 1,66	0,3—1,6	—	8,2	16,4	8,6	8,8	—	—	1,0393	395	$\begin{cases} h = 58^{\circ} 38' \\ w = 60^{\circ} 24' \\ v = \text{—} \end{cases}$

Nr.	Substanz und Zusammen- setzung	spezifisch. Gewicht	Korngröße in mm Länge Breite	h_{10}	h_{20}	w_e	w_m	s_{10}	v_{20}	Gewicht bei h_{10} g	Kornzahl bei h_{10}	Berechnung von β
83	Spezial-Jagdpulver . . 76 Proz. Kalisalpeter 9 „ Schwefel 15 „ Faulbaumholz- [kohle]	ca. 1,75	0,4—1,2	—	7,3	14,5	7,5	—	16,5	0,9083	1315	$\left\{ \begin{array}{l} h = 55^\circ 35' \\ w = 56^\circ 19' \\ v = 56^\circ 19' \end{array} \right.$
84	Raketenpulver	ca. 1,55	—	—	8,5	17,1	8,6	8,9	20,0	0,9553	7,59	$\left\{ \begin{array}{l} h = 59^\circ 32' \\ w = 60^\circ 40' \\ v = 60^\circ 58' \end{array} \right.$
85	Zünderpulver K 15 . . (lange Brennlänge)	ca. 1,6	—	—	9,5	18,6	9,6	9,6	23,5	1,0570	4262	$\left\{ \begin{array}{l} h = 62^\circ 14' \\ w = 62^\circ 29' \\ v = 64^\circ 7' \end{array} \right.$
86	Zünderpulver K 15 . .	ca. 1,6	—	—	9,3	18,4	9,4	9,5	23,0	0,9700	5517	$\left\{ \begin{array}{l} h = 61^\circ 44' \\ w = 62^\circ 14' \\ v = 63^\circ 50' \end{array} \right.$
87	Zünderpulver K 15 . . (Ersatz f. Zündschnur- pulver)	ca. 1,6	—	—	9,0	17,8	9,1	9,2	21,5	1,0470	4295	$\left\{ \begin{array}{l} h = 60^\circ 57' \\ w = 61^\circ 28' \\ v = 62^\circ 29' \end{array} \right.$
88	Neues Gewehrpulver 71 (unpoliert)	ca. 1,7	—	—	9,0	18,0	9,2	—	21,0	1,0201	521	$\left\{ \begin{array}{l} h = 60^\circ 57' \\ w = 61^\circ 28' \\ v = 61^\circ 56' \end{array} \right.$
89	Neues Gewehrpulver 71	ca. 1,75	—	—	8,6	17,1	8,8	8,8	20,5	0,9918	576	$\left\{ \begin{array}{l} h = 59^\circ 50' \\ w = 60^\circ 24' \\ v = 61^\circ 21' \end{array} \right.$
90	Faulbaumkohle	—	0,05	0,04	18,2	33,0	19,0	—	41,6	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} h = 74^\circ 38' \\ w = 75^\circ 15' \\ v = 73^\circ 24' \end{array} \right.$

Resultate.

Im vorstehenden sind die bei den Messungen erzielten Resultate nach Gruppen zusammengestellt worden.

Zur Kontrolle und zum Vergleich der Böschungswinkel an sich und untereinander mit einer Konstanten wurde versucht, den Gleitwinkel ϱ zu bestimmen, d. h. den Winkel, bei dem die Substanz von einer schiefen Ebene unbedingt heruntergleitet.

Zur Bestimmung des Winkels diente ein einfaches Meßinstrument, welches aus einer um eine festliegende Kante drehbaren quadratischen Stahlplatte bestand (die Form der Platte ist naturgemäß gleichgültig). Die zu untersuchende Substanz wurde aufgeschüttet und dann die Platte so weit gehoben, bis die Substanz herunterglitt; der Neigungswinkel wurde an einem auf dem Instrument befestigten Gradbogen abgelesen. Kontrolliert wurde der Winkel durch den zweiten Versuch, indem die Substanz auf die um den Winkel gehobene Platte geschüttet wurde: es durfte nichts auf ihr liegen bleiben. Hierbei wurden aber keine einwandfreien Werte erhalten, indem die Adhäsionskraft als außerordentlich störender Faktor fast bei jeder gemessenen Substanz in Erscheinung trat. Dieser Faktor war immer vorhanden, gleichgültig, ob eine rauhe oder glatte, eine Papier- oder Metall-Unterlage gewählt wurde. Spätere Versuche müssen hier Klärung schaffen; den jeweilig im folgenden mit angegebenen Werten für ϱ ist demnach keine allzugroße Bedeutung beizulegen.

Die in vorstehenden Tabellen angegebenen Werte sind durch Messung nach den vorher beschriebenen Methoden erhalten, die Werte für β daraus berechnet worden, und zwar aus den für h , w , v gemessenen Werten, wie die Spalte in den Tabellen angibt. Die Berechnung von β erfolgte nach den Formeln:

$$1. \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{h_{10}}{\frac{b}{2}} = \frac{h_{10}}{5} \quad (\text{es wurde nur aus } h_{10} \text{ berechnet})$$

$$2. \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{w_{10}}{\frac{b}{2}} = \frac{w_{10}}{5} \quad (\text{es wurde der größere Wert, entweder der für } w_e \text{ oder der für } w_m \text{ gefundene, herangezogen, um die Differenz gegen den aus } h \text{ ermittelten Wert zu skizzieren})$$

$$3. \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{v_{20}}{b + \frac{v_{20}}{\operatorname{tg} \nu}} \quad (\operatorname{tg} \nu = 17,3)$$

$$= \frac{v}{10 + \frac{v}{17,3}}$$

Aus der Spalte für β geht hervor, daß die aus h_{10} und v_{20} errechneten Werte für β im allgemeinen recht gut übereinstimmen; nur in wenigen Fällen beträgt die Differenz mehr als 2°. Im allgemeinen sind die aus v_{20} errechneten Werte höher als die aus h_{10} ermittelten, seltener umgekehrt. Die aus w errechneten Werte sind dagegen durchweg höher als die aus h_{10} erhaltenen, weil die Adhäsion der Metallwand, wie oben bereits hervorgehoben wurde, die Werte vergrößert¹⁷⁾. Die richtigen Werte für β dürften sich als Mittelwerte der aus h_{10} und v_{20} errechneten repräsentieren.

Durchweg fallen die Werte derselben Methode verschieden aus, je nachdem, welche Dimensionen der betr. Meßkörper aufweist, und zwar sind die Werte durchweg bei dem kleineren Meßkörper höher als bei dem größeren; so sind z. B. fast alle für h_{10} gefundenen Werte höher als die für h_{20} ermittelten; eine Ausnahme bildet das salizylsaure Natrium (Nr. 38). Zwischen w_e und w_m bestehen ebenfalls Differenzen, doch sind dieselben nicht so ausgesprochen, daß eine Gesetzmäßigkeit konstruiert werden könnte. (Es sei hier nachgetragen, daß nach dem Herunterschütten des aufgeschütteten Substanzkegels vom Meßkörper für die Wandmethode an der Rückwand des letzteren meistens der Kegeldurchschnitt in Form eines Dreiecks sehr gut sichtbar ist, so daß auch nach dem Abschütten der Substanz die Höhe gemessen werden kann.) Einzelne Messungen und infolgedessen die entsprechenden Berechnungen leiden insofern unter Ungenauigkeit, als einige, besonders feinpulverige Substanzen infolge von Klumpenbildung (Glasstaub) oder triboelektrischer Erscheinungen (Knall-Quecksilber) nicht ganz einwandfreie Werte ergeben dürften. Während sich das Magnesiumpulver sehr gut schütten läßt, sind beim Magnesiumsulfat mit Schwefel (Nr. 44) nur mit Mühe genaue Werte zu erhalten, weil der Satz sich zwar zunächst schütten läßt, dann aber sehr leicht innerlich zusammensinkt.

¹⁷⁾ Das Umgekehrte ist der Fall bei Magnesium (Nr. 42), aber auch nur bei der groben Körnung, nicht dagegen bei der feinen.

Die für β erhaltenen Werte liegen nun sämtlich recht hoch, alle durchweg weit höher als die in der Einleitung aus der Literatur zitierten Werte für Böschungswinkel. Als Maximalwerte finden sich in den Tabellen die von $80^{\circ} 58'$ für die Leuchtsätze (Antimonsatz, Zwischensatz Nr. 61, 62), ferner von $80^{\circ} 32'$ für Gallussäure (Nr. 33), während als Minimalwerte $55^{\circ} 35'$ für grobkörniges Schwarzpulver (Nr. 83) und für das grobkörnige Quecksilbercyanid (Nr. 6) ermittelt wurden. Das eben schon betonte Moment der Korngröße ist es, welches auch im Hinblick auf die in der Einleitung zitierten Böschungswinkelwerte in erster Linie den Winkel bestimmt, wenn auch nicht ausschließlich; je größer das Korn, um so kleiner der Böschungswinkel. Die Korngrößen der untersuchten Substanzen schwankten ungefähr zwischen 0,008. 0,008 bei Quecksilberchlorür (Nr. 57) und 0,75 . 1,5 bei neuem Gewehrpulver 71 (Nr. 79).

Daß aber die Korngröße nicht allein maßgebend ist, erhellt daraus, daß Quecksilberchlorür mit der kleinsten Korngröße nur den Wert von 74° erreicht, also erheblich unter dem Maximalwert von β bleibt. Man könnte nun in zweiter Linie an den Einfluß des spezifischen Gewichts denken und die Folgerung ziehen, daß der Wert für β mit steigendem spezifischen Gewicht sänke, so daß z. B. aus diesem Grunde Gallussäure (Nr. 33) mit einem spezifischen Gewicht von 1,7 den Maximalwert von 80° erreicht, wohingegen Quecksilberchlorür mit dem spezifischen Gewicht 6,56 darunter bleibt; allein auch diese Folgerung wird nicht durchgehend durch die gefundenen Werte bestätigt. Da auch Kombinationen der beiden Faktoren: Korngröße und spezifisches Gewicht in keiner Weise die gesetzmäßige Vorausberechnung von β zu ermöglichen scheinen, so muß noch ein anderer Faktor von mitbestimmendem Einfluß auf β vorhanden sein, und als solcher fungiert höchstwahrscheinlich der in der Einleitung schon erwähnte Reibungskoeffizient. Inwieweit sich dessen Einfluß erstreckt, und ob z. B. die Bestimmung des Böschungswinkels nach vorliegendem Muster für die Ermittlung des Reibungskoeffizienten der betr. Substanz ausgewertet werden kann, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Naturgemäß sind auch noch andere Faktoren mitbestimmend für den Böschungswinkel, wie z. B. die Hygroskopizität resp. der Feuchtigkeitsgehalt der zu messenden Substanz, die Temperatur usw., doch dürfte ihr Einfluß untergeordneter Natur sein. Zu untersuchen bliebe beispielsweise, ob und in welchem Maße eine

Aenderung des Böschungswinkels eintritt, wenn der betreffende Meßkörper mit einer Heizvorrichtung versehen und vor oder nach Aufschüttung der Substanz auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wird, ferner, wenn die Messung im Vakuum vorgenommen wird, nachdem die zwischen den einzelnen Partikeln befindliche Luft abgesaugt worden ist. Auf die Form der Oberfläche der einzelnen Partikel ist oben schon hingewiesen worden, doch sei hier nochmals betont, daß der Böschungswinkel beeinflusst werden muß, je nachdem die Oberfläche rund oder eckig, ob poliert oder rauh ist; freilich scheint auch hier der Einfluß nur ein geringer zu sein, da z. B. bei den in der Tabelle aufgeführten verschiedenen Schwarzpulversorten kaum ein Unterschied zu merken ist, je nachdem ob poliertes oder unpoliertes Pulver zur Messung gelangt. Es muß infolgedessen auch bezweifelt werden, ob typische Böschungswinkelwerte für die einzelnen Kristallsysteme gefunden werden können.

Hingewiesen sei noch darauf, daß die zum Böschungskegel aufgeschüttete Substanz durch seitliches Klopfen am Meßkörper zum Zusammen-sinken gebracht werden kann, und zwar so, daß zunächst eine Ellipsoid-, dann eine Kugel-, schließlich eine immer flacher werdende Schalenform entsteht; vielleicht lassen sich auch hier Gesetzmäßigkeiten finden. Ferner könnte man das Verhalten von Mischungen zweier Substanzen in der Weise untersuchen, daß man zunächst ihre einzelnen Böschungswinkelwerte ermittelt, dann, z. B. bei Kaliumchlorat (Nr. 68) und Schwefelantimon (Nr. 71), die Substanz mit dem kleineren Böschungswinkel, also Kaliumchlorat mit 60° auf den Meßkörper bringt und nun die andere Substanz, also Schwefelantimon mit 75° , darüber schüttet (siehe Fig. 8), um zu sehen, ob man nur wieder den letztgenannten Böschungswinkelwert von 75° wiederfindet oder einen anderen ermittelt.

Was nun die Gemenge selbst betrifft, so ist nach dem oben Gesagten nicht anzunehmen, daß sich der Böschungswinkel auf einfache additive Weise werde errechnen lassen; tatsächlich stimmen denn auch die errechneten Werte mit den gemessenen nur in den seltensten Fällen überein, meistens sind die errechneten Werte viel höher, so daß man mutmaßen könnte, in den Gemengen sei die Substanz mit dem niedrigsten Böschungswinkel maßgebend. Beispielsweise würde sich für Zündsatz 88 (Nr. 72) errechnen:

27 Teile Knallquecksilber = 27.71	
(Böschungswinkel) = 1917	
37 „ Kaliumchlorat = 37.62 = 2294	
29 „ Schwefelantimon = 29.74 = 2146	
7 „ Glas = 7.65 = 455	

100 Teile 6807 : 100
= 68,07, während gemessen wurden: 66°.

Ebenso ergeben sich für:

	Berechnet:	Gemessen:
Zündsatz 71/84	67,5°	66°
Zündsatz III	73,4°	63°
Zündpillensatz	65,6°	65°

Genaueren Untersuchungen muß die Aufdeckung des Zusammenhangs zwischen dem Böschungswinkel eines Gemenges und denjenigen seiner Einzelbestandteile vorbehalten bleiben, desgl. auch die nach der in Kurven darstellbaren Abhängigkeit des Böschungswinkels bei ein und derselben Substanz von der Korngröße. Andeutungsweise sei hier nur die Kurve wiedergegeben, welche sich bei den Lichtspursätzen ergäbe (Nr. 46 — 48), siehe Fig. 9.

Neben den skizzierten Momenten, welche durch spätere Untersuchungen aufgeklärt werden müssen, ist jedenfalls aus dem hier vorliegenden

Tatsachenmaterial zu ersehen, daß die Bestimmung des Böschungswinkels, besonders wenn es gelingt, noch genauere Bestimmungsmethoden zu finden, unter Umständen von Wert sein kann,

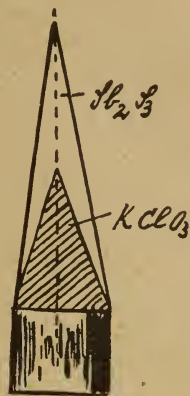


Fig. 8

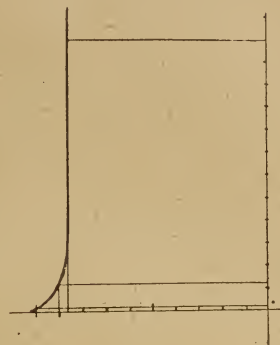


Fig. 9

wenn es sich um schnelle Kontrolle z. B. von Schwarzpulversorten, von Nährmitteln (Verfälschungen von Mehl mit Gips) usw. handelt, wozu event. die Möglichkeit der theoretisch wichtigen Bestimmung des Reibungskoeffizienten kommt.

Der zeitliche Verlauf des Kongorubin-Farbumschlags unter dem Einfluß von Elektrolyten und Schutzkolloiden.

Von Heinrich Lüers (München).

(Eingegangen am 16. April 1920.)

Vorliegende Studie verdankt ihre Entstehung einer eingehenden Beschäftigung mit den schutzkolloiden Eigenschaften von Zerealienextrakten und den daraus rein dargestellten Kolloiden. Dabei hat es sich gezeigt, daß das anfangs verwendete Goldhydrosol nach R. Zsigmondy für den vorliegenden Zweck weniger geeignet war, als es zuerst den Anschein erweckte. Die abgebauten Eiweißkörper vom Typ der Albumosen¹⁾ vermögen bekanntlich trotz ihres noch ausgesprochenen kolloiden Charakters das Goldsol zum Umschlag nach Blau zu bringen anstatt es zu schützen. Dadurch ergeben sich in der Beurteilung eines Kolloidgemisches naturgemäß Komplikationen und die Verhältnisse werden schwer überblickbar.

Auf der Suche nach einem anderen Kolloid, das gegenüber den Eiweißabbauprodukten unempfindlicher sei, kamen wir auch auf das Kongo-

rubin, das vor noch nicht allzulanger Zeit von Wo. Ostwald²⁾ auch in bezug auf sein Verhalten gegen hydratisierte Kolloide untersucht wurde. Die meisten Emulsionskolloide vermögen den Umschlag des Kongorubins von Rot nach Blau, der bekanntlich nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Neutralsalze und Alkalien zustande kommt, in ähnlicher Weise wie beim Goldsol zu verhindern oder zu verzögern.

Bevor wir aber an eine eingehende Untersuchung noch unbekannter Schutzkolloide gehen konnten, war es erforderlich, alle Faktoren, welche den Umschlag des Kongorubins beherrschen, quantitativ kennen zu lernen. In allen wesentlichen Punkten sind diese Faktoren bereits von Wo. Ostwald für den langsamen Umschlag studiert worden. Es blieb uns noch übrig, die Gesetzmäßigkeiten für den raschen Umschlag kennen zu lernen, da dieser in Verfolgung un-

¹⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1918), 353—354.

²⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 10, 179 (1919).

serer Zwecke aus praktischen Gründen geeigneter erschien als der langsame.

Im Verlauf der angestellten Studien zeigte sich, daß der Farbenumschlag des Kongorubins in jeder Beziehung die Symptome eines Koagulationsprozesses aufweist und weitgehend mit den an anderen kolloiden Systemen gemachten Wahrnehmungen übereinstimmt.

Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Umschlagszeit des Kongorubins. Da es für die späteren schützkolloiden Versuche von Bedeutung war, den Umschlag von Rot nach Blau in verschiedenen Zeiten hervorzurufen, wurde in erster Linie eine Versuchsreihe angestellt, welche zum Zweck hatte, die Umschlagszeit des Kongorubins in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration zu ermitteln. Für alle Versuche diente eine Ausgangslösung von 0,1 Proz. Kongorubingehalt, die jedesmal gleichmäßig

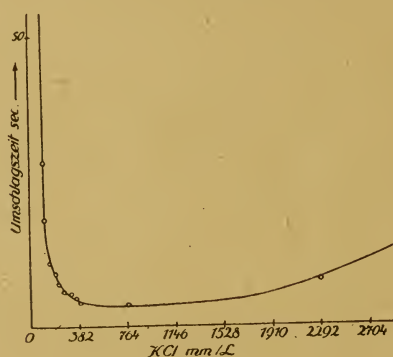


Fig. 1

Umschlagszeit des Kongorubinsols in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration.

bereitet wurde: 0,1000 g Kongorubin wurden mit 0,5 ccm 96 prozentigem säurefreien Alkohol längere Zeit in einer Reibschale verrieben und mit CO₂-freiem destillierten Wasser auf 100 ccm gebracht. Von dieser Lösung wurde immer 1 ccm abpipettiert und mit Wasser bzw. den erforderlichen Zusätzen auf 10 ccm ergänzt, so daß die Rubinendkonzentration 0,01 Proz. betrug. Der Zusatz des Elektrolyten erfolgte derart, daß die vorbereitete Kongorubinlösung in ein Reagensglas mit der abgemessenen Elektrolytlösung gegossen und kurz aber kräftig durchgeschüttelt wurde. Gleichzeitig wurde die Stoppuhr in Gang gesetzt. Zur Festlegung eines Standardumschlagtones diente eine zwischen Rot und Blau liegende, aus organischen Farbstoffen hergestellte Vergleichslösung, die den violetten Umschlag des Kongorubins in sehr befriedigender Weise nachahmte. Die verwendeten Reagensgläser

wurden möglichst gleichlumig ausgewählt. Die Elektrolytkonzentration wurde in weiten Grenzen variiert. In folgender Tabelle finden sich die Ergebnisse eines derartigen Versuches mit Kaliumchlorid als Koagulator zusammengestellt.

Tabelle I.

Umschlagszeit des Kongorubinsols (0,01 prozentig) in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration.

MM KCl/L = c	Umschlagszeit = t	c. t.
76,4	115	—
114,6	28	—
152,8	11	1681
191	9	1719
229,2	7,5	1719
270,4	6	1622
305,6	5,5	1681
343,8	4,5	1547
382	4	1528
764	3	2292
1528	3	—
2292	7	—
3056	14	—

In graphischer Darstellung enthält Fig. 1 die Versuchsergebnisse.

Der Versuch ergab, äußerlich betrachtet, eine weitgehende Uebereinstimmung des Kongorubinsumschlages mit dem Umschlag des Goldsols, der von R. Zsigmondy³⁾ studiert wurde. Bei niedriger Elektrolytkonzentration erfolgt der Umschlag praktisch unendlich langsam bis sehr langsam (Gebiet der langsamen Koagulation). Dann folgt ein mittlerer Bereich, in welchem kleine Aenderungen der Elektrolytkonzentration eine rasche Zunahme der Umschlagszeit zur Folge haben. Diese Zone ist durch einen annähernd hyperbolischen Kurvenlauf ausgezeichnet, das Produkt c. t. hält sich annähernd konstant. An dieses Gebiet schließt sich dann das der raschen Koagulation an, in welchem große Variationen des Elektrolytgehaltes keine wesentliche Aenderung der Umschlagszeit mehr verursachen und schließlich beginnt bei sehr hohen KCl-Konzentrationen die Umschlagszeit wieder anzuwachsen, eine Erscheinung, die R. Zsigmondy am Goldsol auch erwähnt und die er auf die Zunahme der Zähigkeit im Falle des von ihm verwendeten Chlornatriums zurückführt. In unserem Falle kann diese Erklärung nicht zutreffen, da die konzentrierten KCl-Lösungen eine erheblich niedrigere Viskosität als die verdünnten aufweisen. Wir möchten die Erscheinung

³⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 600 (1917).

der neuerlichen Zunahme der Umschlagszeit bei diesen hohen der Sättigung nahen KCl-Konzentrationen durch eine Umladung der Rubinteilchen erklären, bzw. darin suchen, daß das kritische Potential nach der positiven Seite hin überschritten wird.

Ganz die gleichen Erscheinungen ergaben sich auch bei Verwendung von Magnesium- und Zeriumchlorid als koagulierende Elektrolyte. Wir verzichten auf die ausführliche Wiedergabe der Tabellen und Kurven und möchten nur bemerken, daß auch hier mit steigendem Elektrolytgehalt nach Erreichung eines Minimums die Umschlagszeit wieder anwächst. Bei Magnesiumchlorid begann das Anwachsen der Umschlagszeit von etwa 20 MM/L, bei Zeriumchlorid von 1—1,5 MM/L an. Hier spielt die innere Reibung eine noch viel untergeordnetere Rolle als bei den konzentrierten Lösungen der Alkalisalze, so daß auch hier in erster Linie an eine Umladung der Rubinphase zu denken sein wird.

Aus den Kurven lassen sich auf einfache und exakte Weise die Mengen der verschiedenwertigen Elektrolyte ermitteln, welche gleichen Umschlagszeiten, z. B. $t = 30$ Sekunden, entsprechen. Eine Parallele im Abstand $t = 30$ zur Abszisse ergab als Fußpunkte der Schnittpunkte zwischen der Parallelen und den Kurven für

KCl	100	MM/L
Mg Cl ₂	1,7	"
Ce Cl ₃	0,54	"

oder die Fällungswerte ausgedrückt in Litern 0,01 prozentiger Kongorubinlösung, welche von 1 Mol der Salze in $t = 30$ Sekunden zum Umschlag bis zum Ton der Standardlösung gebracht werden, betragen für

KCl	10	L
Mg Cl ₂	588	"
Ce Cl ₃	1856	"

Wo. Ostwald⁴⁾ fand für

KCl	10	L
Mg Cl ₂	597,7	"
Al Cl ₃	4082	"

Während die Fällungswerte des KCl und Mg Cl₂ hervorragend übereinstimmen, weicht der des Ce Cl₃ von dem des Al Cl₃ erheblich ab. Versuchsfehler sind ausgeschlossen, da wir in bester Übereinstimmung in drei getrennten Versuchen zu verschiedenen Zeiten die gleichen Werte wiederfanden. Unserer Ansicht nach liegt der Grund darin, daß das Al Cl₃ stark hydrolysiert ist und sauer reagiert. Die gleichzeitig in der Lösung

vorhandenen Wasserstoffionen werden bei Gegenwart von Salzen erheblich aktiviert, wie wir in einer besonderen Studie⁵⁾ am Kongorubin zeigen konnten. Das Zerochlorid ist bekanntlich in viel geringerem Maße hydrolysiert, es kommt bei ihm also der Charakter des dreiwertigen Salzes in ungestörter Weise zum Ausdruck, als dies beim Aluminiumchlorid der Fall ist.

Nach einem erst unlängst veröffentlichten Vorgange Wo. Ostwald's⁶⁾ stellten wir unsere Ergebnisse über den Einfluß der Wertigkeit der Elektrolyte graphisch in Fig 2 dar.

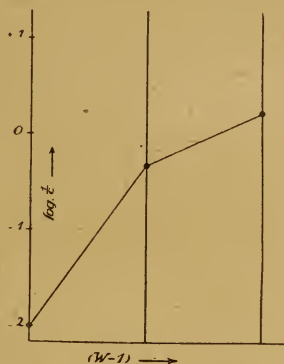


Fig. 2

Einfluß der Wertigkeit der Elektrolyte auf den Umschlag des Kongorubins.

Fig. 2 stellt in graphischer Darstellung die Whetham-Robertson'sche Wertigkeitsregel dar. Als Abszisse fungiert die Wertigkeit in Form des Ausdruckes $(w-1)$ also 0, 1, 2, als Ordinaten die Logarithmen des Fällungsvermögens $\frac{1}{c}$. Beim Zurechtbestehen der Whetham-Robertson'schen Regel müßte die Verbindungslinie der einzelnen Ordinatenpunkte eine Gerade sein. Wie man aus Fig. 2 sieht, ist dies keineswegs der Fall, die Wertigkeitsregel besteht hier also nicht zu Recht. Die Gründe für das Abweichen von der Regel hat Wo. Ostwald eingehend diskutiert, es erübrigt sich deshalb hier weiter darauf einzugehen.

Wie bereits oben erwähnt geht aus unseren experimentellen Befunden mit Deutlichkeit hervor, daß der Farbumschlag des Kongorubins in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration ganz ebenso wie der des Goldhydrosols erfolgt. Es besteht unserer Ansicht nach kein Zweifel mehr, daß man es auch beim Kongorubin mit der gleichen kolloidchemischen Ursache

⁴⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 12, 94 (1920).

⁵⁾ H. Lüers, Koll.-Zeitschr. 26, 15 (1920).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 26, 28 (1920).

für den Farbenumschlag zu tun hat, wie beim kolloiden Gold. Der Farbenumschlag ist als eine Dispersitätsgradsverringerung im Bereich der kolloiden Dimensionen anzusehen, an die sich kontinuierlich die makroheterogene Koagulation anschließt. Unter dem Einfluß der Elektrolyte, hier der Kationen, erfolgt eine Entladung der die Teilchen umgebenden elektrischen Doppelschicht, die der Teilchenvereinigung entgegenwirkt. Ist das Potential unter eine gewisse kritische Größe gesunken, so beginnen Attraktionskräfte ihre Wirkung zu entfalten und führen unter Teilchen-Aggregation zu einer Dispersitätsgradsverringerung (Umschlag Rot-Blau) und schließlich zur makroskopisch sichtbaren Koagulation⁷⁾. Die Theorie der Koagulation hat bekanntlich M. v. Smoluchowski⁸⁾ mathematisch unter ganz bestimmten Voraussetzungen entwickelt. R. Zsigmondy⁹⁾ sowie Westgren und Reitstötter¹⁰⁾ konnten sie an besonders gearteten Goldsolen bestätigen. Es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, am Kongorubin die Koagulationstheorie von v. Smoluchowski vollständig nachzuprüfen, zumal das Kongorubinsol für die ultramikroskopische Nachprüfung nicht so geeignet wie das Goldsol ist, da es neben Submikronen meist eine große Zahl Amikronen enthält. Es lassen sich jedoch einige Punkte, ähnlich wie R. Zsigmondy dies bereits am Goldsol tat, auf indirektem Wege prüfen.

Nach M. v. Smoluchowski wird die Abnahme der Zahl aller Teilchen (v_0) in der Zeit t durch die Gleichung

$$\Sigma_v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad \text{beherrscht.}$$

Darin ist T , die Koagulationszeit¹¹⁾ $= \frac{1}{4\pi \cdot D \cdot R \cdot v_0}$,

wobei R der Radius der von M. v. Smoluchowski angenommenen Wirkungssphäre eines Teilchens und D die Diffusionskonstante der Brown'schen Bewegung ist.

$$D = \frac{H \cdot \Theta}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

H = Gaskonstante

Θ = absolute Temperatur

⁷⁾ Siehe R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1918).

⁸⁾ M. v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

⁹⁾ R. Zsigmondy, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 600 (1917).

¹⁰⁾ R. Westgren u. J. Reitstötter, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 750 (1917).

N = Avogadro'sche Zahl

r = Teilchenradius

η = Reibungskoeffizient.

Aus allen diesen Beziehungen ergibt sich, daß einmal die Teilchenzahl und andererseits die Viskosität des Mediums von Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Koagulation sein muß. Je mehr in der Volumeneinheit Teilchen vorhanden sind, desto öfter ist die Möglichkeit zu Zusammenstoßen und damit zur Vereinigung der Teilchen gegeben. Andererseits muß die Diffusion der Teilchen, die Brown'sche Bewegung um so langsamer erfolgen, je größer die Viskosität des Mediums ist und damit muß die Dauer der Koagulation verlängert werden.

Den Einfluß der Konzentration suchten wir durch folgenden Versuch zu ermitteln: Es wurden 1, 2 und 3 ccm 0,1 prozentiger Kongorubinslösung auf 9 ccm Wasser verdünnt, in 1 ccm molare KCl-Lösung gegossen und die Umschlagszeit durch Vergleich mit der Standardlösung festgestellt, was bei der Verdünnung

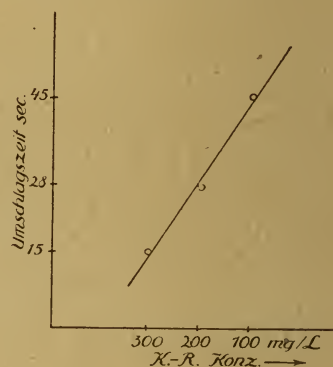


Fig. 3

Abhängigkeit der Umschlagszeit von der Kongorubinkonzentration.

1:10 ohne weiteres möglich war, da wir auf diese Verdünnung die Vergleichslösung eingestellt haben. Bei den Verdünnungen 2 und 3:10 mußte vor dem Vergleich auf das doppelte bzw. dreifache Volumen verdünnt werden. Dazu benützten wir 10 bzw. 20 ccm einer 0,05 prozentigen Gelatinelösung, in welche die Kongorubinslösung nach Ablauf einer gewissen Zeit eingegossen wurde. Auf diese Weise wurde durch die Schutzwirkung der Gelatine der Farbton genügend lange fixiert und gleichzeitig die Verdünnung so getroffen, daß ein exakter Vergleich mit der Standardlösung möglich war. Den genauen Wert der Umschlagszeit konnte man natürlich nur durch einiges Probieren erhalten. Das Ergebnis war folgendes:

Konzentration des Kongorubins 100 200 300 mg/L
Umschlagszeit 45 28 15 Sek.

In graphischer Darstellung (Fig. 3) ergibt sich, daß die Umschlagszeit mit hinreichender Genauigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich der Kongorubinkonzentration indirekt proportional ist¹¹⁾.

Um den Einfluß der Viskosität aufzuklären, dienten die in Tabelle II aufgestellten Versuche. Wir benützten als viskositätserhöhende Mittel das Glyzerin, ferner reinste kristallisierte Galaktose (Merck) und sehr konzentrierte Chlorkalziumlösung.

Tabelle II.

Einfluß der Viskosität auf die Umschlagszeit des Kongorubins.

a) Glyzerin.

	1	2	3	4	5
Kongorubin 0,1 proz. ccm	1	1	1	1	
Glyzerin "	0	0,4	1	2	
Wasser "	8	7,6	7	6	
KCl n "	1	1	1	1	
η (relativ)	1,024	1,137	1,247	1,671	
Umschlagszeit Sekunden:	35	80	690	∞	

b) Galaktose.

Kongorubin 0,1 proz. ccm	1	1	1	1	1
Galaktose 20 " "	0	1	3	5	8,5
Wasser "	7,5	6,5	4,5	2,5	0
KCl n "	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
η (relativ)	1,020	1,052	1,167	1,271	1,523
Umschlagszeit Sekunden:	20	22	45	135	480

c) Chlorkalzium.

Kongorubin 0,1 proz. ccm	1	1	1	1	1
CaCl ₂ gesättigt . . . "	0,5	1	2	4	6
Wasser "	8,5	8	7	5	3
η (relativ)	—	1,112	1,259	1,667	2,156
Umschlagszeit Sekunden:	1	4	40	*	**

* nach 2500 rote Flocken

** „ 8000 „ „

Alle drei Versuchsreihen gaben infolge des wechselnden Elektrolytgehaltes zwar quantitativ verschiedene, dem Sinne nach aber übereinstimmende Resultate. Mit zunehmender Viskosität erfolgt ein gewaltiges Anwachsen der Umschlagszeit. Die Kurven, auf deren Wieder- gabe wir verzichten, zeigen alle einen ähnlichen parabolischen Verlauf. Beim Glyzerin, das von hoher chemischer Reinheit war, ist an das Vorhandensein spurenweiser Verunreinigungen, die im Sinne einer Schutzwirkung sich äußern konnten, gegebenenfalls zu denken. Die Galaktose, ein hervorragend reines Präparat, schließt

diesen Verdacht natürlich auch nicht völlig aus. Trotzdem dürfte kein Zweifel bestehen, daß wir in unseren Versuchen den größten Teil der Zunahme der Umschlagszeit auf die Erhöhung der Viskosität zurückzuführen haben. Die CaCl₂-Lösung war aus mehrfach durch Umkristallisieren gereinigtem Salz hergestellt und sicher frei selbst von Spuren von Verunreinigungen. Auch hier finden wir ganz den gleichen Sinn der Zunahme der Umschlagszeit. Die Kurven laufen alle einander parallel, wenn man die Viskosität und die Umschlagszeit als Koordinaten wählt. Wie bereits früher erwähnt, möchten wir hier die Rolle einer Umladung der Kongorubinteilchen nicht vernachlässigen. Gleichzeitig äußert sich die hohe Viskosität in Versuch c Nr. 4 und 5 aber darin, daß der bekannte Umschlag nach Blau nicht mehr eintrat, sondern nach Ablauf von etwa dreiviertel bis zwei Stunden das Auftreten einer feinen roten Flockung sich bemerkbar machte. Man kann hier annehmen, daß die Primärteilchen sich infolge der hohen Viskosität des Mediums viel weniger dicht aneinander gelagert haben als es sonst beim Umschlag im weniger viskosen Medium der Fall ist, so daß anstelle des Blaus ein Rot mit Stich nach Violett wahrnehmbar ist. R. Zsigmondy¹²⁾ konnte auch an der Fällung des Goldsols ähnliche Erscheinungen beobachten, die er im gleichen Sinne deutet.

Ähnlichkeit des Koagulationsverlaufes bei wechselndem Elektrolytgehalt. Der Vorgang der Koagulation mancher Sole läßt sich bekanntlich zuweilen in einfacher Weise durch Messung der Viskosität nach Zusatz des Elektrolyten verfolgen. Freundlich und Ishizaka¹³⁾ kamen auf Grund ihrer am Aluminiumhydroxydsol angestellten Versuche zu bemerkenswerten theoretischen Ergebnissen. Allen Viskosität-Zeitkurven war eine charakteristische Form eigen. Nach einer anfänglichen Inkubationszeit, während welcher sich die Viskosität kaum änderte, begann diese mit zunehmender Geschwindigkeit anzuwachsen, um nach Ueberschreitung eines Wendepunktes wieder eine Verzögerung der Zunahme zu erfahren. Der S-förmige Kurvenverlauf legte das Zurechtbestehen eines autokatalytischen Reaktionsverlaufes, den zwar Freundlich und Ishizaka selbst nicht als völlig bewiesen erachten, nahe. M. v. Smoluchowski¹⁴⁾ hat aus den Freund-

¹²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipz. 1918), 18.

¹³⁾ H. Freundlich und N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 97 (1913).

¹⁴⁾ M. v. Smoluchowski, loc. cit.

¹¹⁾ Vgl. H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912).

lich'schen Versuchen eine andere Ableitung gegeben und bewiesen, daß auch ohne die Annahme der Autokatalyse der beobachtete S-förmige Kurvenverlauf zustande kommen kann. Die einzelnen Kurven, welche sich aus Viskosität und Zeit als Koordinaten bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen ergeben, sind insofern einander ähnlich, als sich eine aus der anderen durch Multiplikation mit einem Faktor ableiten läßt.

Wir versuchten auf einem ähnlichen Wege zu prüfen, ob auch bei der Koagulation des Kongorubins unter dem Einfluß wechselnder Elektrolytkonzentrationen ähnliche Verhältnisse, wie sie von den genannten Forschern am $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol beobachtet wurden, Geltung besitzen. Dabei gingen wir folgendermaßen vor: Wir stellten uns fünf Vergleichslösungen von verschiedenem Farbton her, indem wir je 8 ccm Kongorubinlösung, die mit Elektrolyt versetzt war, nach Ablauf einer gewissen Zeit in 2 ccm 0,5 prozentige Gelatinelösung gossen und so durch die Schutzwirkung der Gelatine einen bestimmten Farbton genügend lange fixierten. Die so erhaltenen Umschlagstufen waren:

Umschlagsstufe I: Leuchtend rot mit eben wahrnehmbarem Stich nach violett
 II: Purpur
 III: Rotviolett
 IV: Violettrot
 V: Blauviolett.

Stufe I entsprach der ersten beginnenden Farbänderung, die sich einwandfrei von dem reinen Rot der Kongorubinlösung unterscheiden ließ. Stufe V stellte ein sattes Blauviolett dar, das vom reinen Blau der völlig umgeschlagenen Farbstofflösung nur mehr wenig entfernt war. Gegen diese fünf Umschlagstufen-Standardlösungen verfolgten wir den Umschlag einer Kongorubinlösung von gegebener Konzentration bei steigendem Elektrolytgehalt, nämlich von 90, 100, 110, 120 und 150 MM/L KCl. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle III und graphisch in Fig. 4 verzeichnet.

Tabelle III.

Koagulationsverlauf des Kongorubinsols bei verschiedenen KCl-Konzentrationen gegen fünf Umschlagsstufen.

KCl MM/L	90	100	110	120	150
Umschlagsstufe I Sek.	66	57	34	21	13
„ II	80	70	43	25	15
„ III	100	88	53	32	20
„ IV	127	110	65	38	24
„ V	146	127	72	43	27

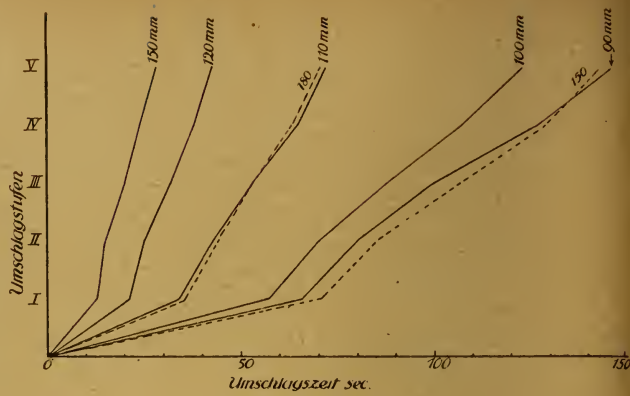


Fig. 4
Koagulationsverlauf des Kongorubinsols bei verschiedenem KCl-Gehalt gegen fünf Umschlagsstufen.

	$t_{120}:t_{150}$	$t_{110}:t_{120}$	$t_{100}:t_{110}$	$t_{90}:t_{100}$
I	1,61	1,62	1,68	1,16
II	1,66	1,72	1,63	1,14
III	1,60	1,66	1,66	1,14
IV	1,58	1,71	1,69	1,15
V	1,59	1,67	1,70	1,19
Mittel	1,61	1,70	1,67	1,16

Zu bemerken ist noch, daß alle Versuche mit ein und demselben Kongorubinsol angestellt wurden und zwar alle hintereinander im Verlauf eines Vormittags. Die Alterung des Rubinsoles selbst und damit seine sich allmählich vergrößernde Elektrolytempfindlichkeit war dabei wohl auf ein Minimum reduziert, jedoch nicht völlig ausgeschaltet.

Aus diesen Versuchen ergibt sich einmal, daß bis zum Erreichen der ersten Umschlagsstufe bei weitem am meisten Zeit verstreicht — etwa die Hälfte der gesamten Umschlagszeit bis zur Erreichung der Umschlagsstufe V — obgleich die Lösung I äußerlich der Farbe nach die geringste eben wahrnehmbare Veränderung aufweist. Wir finden hier bezüglich des Farbumschlags ebenfalls die Eigentümlichkeit einer „Inkubationszeit“, indem sich anfänglich der Zusatz des Elektrolyten gar nicht äußert, jedoch nach Verlauf einer bestimmten Zeit auf einmal die Wirkung des Koagulators in Erscheinung zu treten beginnt. Außerdem ergibt sich aus den Werten $t_x:t_y$, daß die einzelnen Kurven einander außerordentlich ähnlich sind, d. h. sie können jeweils aus der vorhergehenden durch Multiplikation mit einem für jedes Kurvenpaar konstanten Faktor erhalten werden, z. B. die Kurve für KCl = 120 MM aus der für KCl = 150 MM durch Multiplikation mit dem Faktor 1,61. Es ergibt sich also auch für den Kongorubinumschlag

innerhalb der von uns studierten Elektrolytkonzentration von 90 bis 150 MM eine weitgehende Aehnlichkeit der Koagulationskinetik.

Noch wünschenswerter wäre es natürlich gewesen, diese Tatsache ähnlich wie es H. Freundlich und N. Ishizaka¹⁵⁾ taten, durch Messung der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit zu beweisen. Doch sind nach unseren orientierenden Versuchen zu diesem Zwecke wesentlich konzentriertere Sole (etwa zehnmal so konzentriert) als wir sie normalerweise verwandten, erforderlich um Ausschläge zu erhalten. In den konzentrierten Solen verläuft die Koagulation jedoch sicherlich anders als in den verdünnten. Außerdem standen uns z. Zt. nur Viskosimeter mit sehr hoher Auslaufzeit zur Verfügung, so daß die während der Messung selbst erfolgende Viskositätszunahme nicht mehr vernachlässigt werden darf. Infolge dieser Umstände haben wir uns darauf beschränkt, nur in orientierender Weise einige Messungen anzustellen, ohne quantitative Schlüsse daraus zu ziehen. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle IV und Fig. 5 zusammengestellt.

Tabelle IV.

Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Koagulation des Kongorubinsols.

a) Kongorubinkonzentration 0,2 Proz.; KCl 11,85 MM/L

Zeit t = 0 Min. (vor KCl-Zus.)	Auslaufzeit 922/5 Sek.
1/2 "	927 "
4 "	937 "
8 "	941 "
14 "	938 "
19 "	935 "
26 "	941 "
30 "	954 "
35 "	960 "
40 "	964 "
60 "	973 "
70 "	976 "

b) Kongorubinkonzentration 0,2 Proz.; KCl 22,52 MM/L

Zeit t = 0 Min.	Auslaufzeit 922/5 Sek.
1/2 "	927 "
4 "	945 "
8 "	970 "
12 "	977 "
17 "	981 "
22 "	985 "

Aus den Tabellen und besonders dem Verlauf der Kurven ersieht man, daß sofort nach dem Elektrolytzusatz eine Erhöhung der inneren Reibung erfolgt (gleichzeitig tritt Farbumschlag nach Violett ein), was bei diesen hohen Kongo-

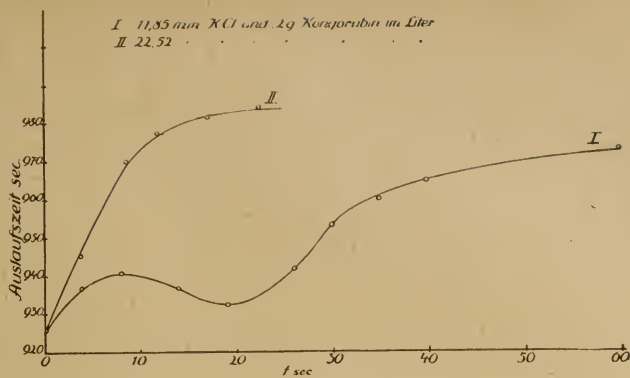


Fig. 5
Zeitliche Veränderung der Viskosität während der Koagulation des Kongorubinsols.

rubinkonzentrationen nicht anders zu erwarten war. Allmählich aber nimmt die Auslaufzeit (Kurve I) wieder etwas ab, um dann neuerdings mit anfänglicher Beschleunigung und späterer Verzögerung dem Endwert zuzustreben. Der erste Abschnitt entspricht der Dispersitätsgradveränderung im kolloiden Bereich, der zweite Abschnitt der radikalen Zustandsänderung, der makroheterogenen Koagulation. Am Ende des Versuchs war die Lösung von eben wahrnehmbaren feinsten Flöckchen durchsetzt. Bei höherem Elektrolytgehalt erfolgt die Ausbildung der feinkörnigen Koagulation bedeutend rascher und die Flocken waren zugleich etwas größer. Auch das Durchfließen durch die Kapillare und die Reibung der konaxialen Flüssigkeitsschichten aneinander wird auf den zeitlichen Verlauf der Koagulation einen Einfluß ausüben müssen, wenn man bedenkt, daß nach M. v. Smoluchowski¹⁶⁾ Schütteln und Bewegung besonders bei Teilchen von nahezu mikroskopischen Dimensionen die Aggregation außerordentlich beschleunigt.

Die Schutzwirkung der Gelatine auf den Umschlag des Kongorubins. Wie bereits Wo. Ostwald¹⁷⁾ zeigen konnte, haben die hydratisierten Kolloide die Fähigkeit, den Umschlag des Kongorubins außerordentlich zu verzögern oder bei geeigneten Mengenverhältnissen gänzlich zu verhindern. Dabei ordnen sich die verschiedenen untersuchten Kolloide in einer ähnlichen Reihe wie beim Goldsol an und nur in der Größenordnung der Schutzwirkung besteht ein Unterschied derart, daß beim Rubinsol etwa die zehnfache Konzentration als beim Goldsol erforderlich ist.

Für unsere Zwecke war es erforderlich, die schützende Wirkung der hydratisierten Kolloide

¹⁵⁾ H. Freundlich u. N. Ishizaka, loc. cit.

¹⁶⁾ M. v. Smoluchowski, loc. cit.

¹⁷⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und der des Schutzkolloides quantitativ zu ermitteln.

Elektrolytkonzentration und Schutzwirkung der Gelatine: Alle Untersuchungen stellten wir mit einer Handelsgelatine an. Eine abgewogene Menge, z. B. 0,5 g, wurde am Wasserbad in CO_2 -freiem Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 ccm, aufgefüllt. In einer größeren Versuchsreihe wurde sodann der Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die schützende Wirkung der gleichen Gelatinemenge bei gegebener Rubinkonzentration verfolgt (Tabelle V und Fig. 6).

Tabelle V.

Schutzwirkung der Gelatine bei wechselnder KCl-Konzentration.
Kongorubinendkonzentration 0,01 Proz. Gelatine 100 mg/L.

KCl-Konzentration MM/L	Umschlag des Gelatine-	
	freien K.R.-Sols Sek.	haltigen K.R.-Sols Sek.
76,4	145	∞
114,6	28	∞
152,8	11	145
191,0	9	66
229,2	7,5	45
270,4	6	31
305,6	5,5	27
343,8	4,5	24
382,0	4	21
764	3	15
1528	3	30
2292	7	70
3056	14	320

Zu vorliegendem Versuch diente das gleiche Sol zu gleicher Zeit wie in Versuch I.

Mit steigender KCl-Konzentration wird also die Schutzwirkung der in immer gleicher Menge vorhandenen Gelatine immer geringer und erreicht bei etwa 764 MM unter den Bedingungen des Versuches ihr Minimum. Es ist bemerkenswert, daß während das Minimum der schutzkolloidfreien Lösung bei etwa 3 Sekunden liegt, das der schutzkolloidhaltigen nicht unter 15 Sekunden herabsinkt. Bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration steigt vielmehr die Umschlagszeit außerordentlich rasch an und zwar viel rascher als es bei der gelatinefreien der Fall ist. Wir finden also die unseres Wissens bisher nicht beobachtete Erscheinung, daß von einer gewissen mittleren Konzentration an bei gleichbleibender Gelatinemenge die Schutzwirkung nach beiden Seiten also bei Erhöhung und bei Erniedrigung der Konzentration des Elektrolyten rasch zunimmt.

Vergleicht man die beiden Kurven in Fig. 6, so läßt sich äußerlich betrachtet daran denken, daß durch die Gegenwart der Gelatine eine gewisse Elektrolytkonzentration nicht zur Wirkung kam. So betrug z. B. bei einer KCl-Konzentration von 764 MM die Umschlagszeit 15 Sekunden. Aus der gelatinefreien Kurve läßt sich entnehmen, daß der Wert von 15 Sekunden einer KCl-Konzentration von 126 MM/L

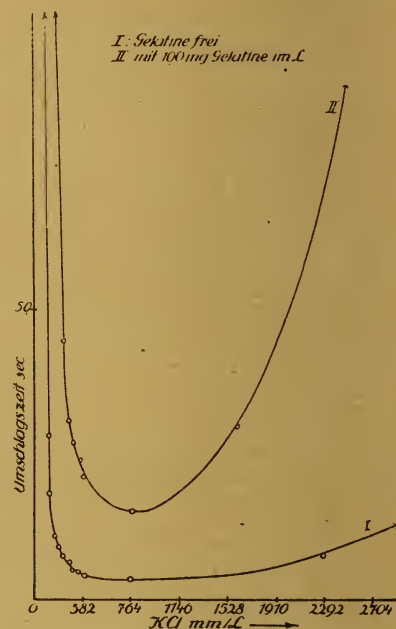


Fig. 6

Schutzwirkung der Gelatine bei wechselnder KCl-Konzentration.

entspricht, so daß $764 - 126 = 638$ MM KCl durch die Gegenwart der Gelatine nicht zur Wirkung kämen. Für eine größere Reihe von Konzentrationen ergeben sich durch Differenz der beiden Kurven folgende Werte:

Gesamte KCl-Konzentration MM/L	Davon wirksam MM/L	Nicht zur Wirkung gekommen MM/L
764	126,0	638,0
382	118,4	263,8
343,8	117,3	226,5
305,6	114,6	191,0
270,4	113,5	156,9
229,2	110,7	118,5

Die Verhältnisse legen auf den ersten Anschein hin die Vermutung nahe, daß es sich um eine Adsorption des Elektrolyten an das Schutzkolloid handeln möchte. Wir werden am Schlusse dieser Arbeit auf diese Frage noch zurückkommen.

Einfluß der Gelatinekonzentration auf die Schutzwirkung. Zur Klärung dieser Frage wurden einige Versuchsserien angestellt, in welchen die Kongorubin- und KCl-Konzentration jeweils konstant gehalten, die Gelatinekonzentration hingegen variiert wurde. Die Kongorubinkonzentration betrug immer 0,01 Proz., die KCl-Konzentration 150 bzw. 120 MM/L. Die mit Gelatine versetzte Kongorubinlösung wurde in die abgemessene KCl-Lösung eingegossen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VI enthalten.

Tabelle VI.

Gelatinekonzentration und Schutzwirkung.

a) Kongorubinkonzentration 0,01 Proz.;
KCl = 120 MM/L.

Gelatine mg/L	0	25	50	100	175	300
Umschlagszeit Sek.	20	21,5	25	49	290	1260

b) Kongorubinkonzentration 0,01 Proz.;
KCl = 150 MM/L

Gelatine mg/L	0	50	100	130	160	200
Umschlagszeit Sek.	13,5	17	24	48	90	195

Aus dem Versuch ergab sich, daß bis zu einer Gelatinemenge von 100 bzw. 130 mg die Umschlagszeit verhältnismäßig langsam ansteigt, bei weiterer Steigerung der Gelatinemenge hingegen dann rasch eine außerordentliche Verzögerung erfährt. Aus der in Fig. 7 gegebenen

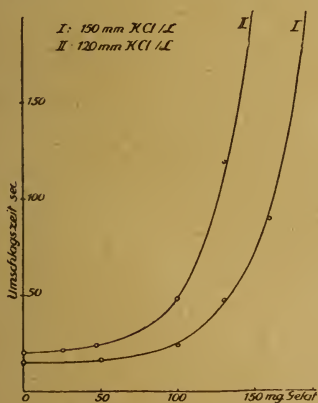


Fig. 7

Gelatinekonzentration und Schutzwirkung.

graphischen Darstellung läßt sich ein paralleler parabolischer Verlauf der beiden Kurven des Versuches a und b ersehen.

Koagulationsverlauf bei Gegenwart von Gelatine: Es war von Interesse

festzustellen, ob die Gegenwart der Gelatine den zeitlichen Verlauf des Farbumschlags von Rot nach Blau in grundlegender Weise zu verändern vermag. Wir prüften diese Frage, indem wir die zeitliche Veränderung des Farbtones von mit Gelatine versetzten Kongorubinlösungen gegen die weiter oben erwähnten fünf Umschlagsstufen verfolgten. Bemerkt sei, daß zu den Versuchen das gleiche Sol am gleichen Vormittag diente, wie es auch zu den in Tabelle III und Fig. 4 niedergelegten Versuchsreihen Verwendung fand. Versuchsergebnisse siehe Tabelle VII und Fig. 4.

Tabelle VII.

Einfluß der Gelatine auf den zeitlichen Verlauf der Koagulation.

Kongorubinkonzentration 0,01 Proz.; Gelatine 75 mg/L.

	KCl = 150	180 MM/L
Umschlagsstufe I Sek.	71	35
„ II „	85	44
„ III „	107	53
„ IV „	128	63
„ V „	143	71

t_{150} Gelatine : t_{180} Gelatine

I	2,03
II	1,94
III	2,02
IV	2,03
V	2,01

Mittel 2,01

Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 4 gestrichelt eingetragen. Wie man sieht, besteht zwischen den gelatinefreien und gelatinehaltigen Lösungen kein grundlegender Unterschied. Die Kurven ordnen sich gut in die Kurvenschar der schuttkolloidfreien Sole ein. Außerdem sind wiederum die beiden Kurven der gelatinehaltigen Sole sich einander weitgehend ähnlich, wie aus den Werten $t_{150} : t_{180}$ in Tabelle VII hervorgeht.

Die Zustandsänderungen der Gelatine und ihre Schutzwirkung. Ueber den Einfluß der Zustandsänderungen der Gelatine auf die Größe der Schutzwirkung hat W. Menz¹⁸⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt. Menz kam zu dem Ergebnis, daß die Schutzwirkung weitgehend mit dem Zustand bzw. dem Dispersitätsgrad der Gelatine wechselt und schreibt auf Grund seiner Versuche in Uebereinstimmung mit R. Zsigmondy¹⁹⁾ den Ami-

¹⁸⁾ W. Menz, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 129 (1909).

¹⁹⁾ R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 114—118.

kronen bzw. höchstens noch den kleinsten Submikronen die Schutzwirkung auf das Goldsol zu. Je nachdem sich beim Abkühlen und Altern einer Gelatinelösung größere oder kleinere Submikronen bilden, um so kleiner oder größer ist die Schutzwirkung. So zeigte z. B. eine 0,1 prozentige Gelatinelösung nach 24 stündigem Altern und Verdünnung auf 0,1 Proz. eine geringere Schutzwirkung, als wenn die Alterung gleich in der Endkonzentration von 0,1 Proz. erfolgt war. Wir prüften am Kongorubin diese Verhältnisse in folgender Versuchsanordnung:

1. Es wurde eine 0,1 prozentige Gelatinelösung durch Erwärmen von 0,100 g Gelatine am Wasserbad, Verdünnen mit Wasser und Auffüllen nach Abkühlen auf 100 ccm bereitet und 18 Stunden altern gelassen.

2. Ebenso wurde eine 0,5 prozentige Gelatinelösung hergestellt und diese nach 18 stündigem Altern auf 0,1 Proz. verdünnt.

3. In gleicher Weise wurde eine einprozentige Gelatinelösung bereitet und diese nach 18 stündigem Altern auf 0,1 Proz. verdünnt.

Von allen drei 0,1 prozentigen Lösungen wurde die Schutzwirkung bestimmt, indem man je 1 ccm Kongorubinelösung (0,1 prozentig) mit 7 ccm Wasser und 1 ccm Gelatinelösung versetzte und nach einer Minute das Sol in 1 ccm molare KCl-Lösungen goß. Die Umschlagszeiten waren:

Bei 1	78 Sekunden
" 2	74 "
" 3	60 "

Lösung 3 (0,1 prozentig) wurde kurz auf 80° erwärmt, rasch abgekühlt und wieder die Schutzwirkung ermittelt. Es ergab sich eine Umschlagszeit von 85 Sekunden.

Unsere Versuche am Kongorubin haben also eine Bestätigung der von W. Menz am Goldhydrosol erhaltenen Ergebnisse geliefert. Sie zeigen, daß die Schutzwirkung der Gelatine ausgesprochen von ihrem Dispersitätsgrad beeinflusst wird. In konzentrierten Lösungen (einprozentig) bilden sich beim Altern zahlreiche größere Submikronen, während in den verdünnten Lösungen diese erheblich zurücktreten. Dementsprechend finden wir, daß die konzentrierten Gelatinelösungen nach dem Altern und Verdünnen eine geringere Schutzwirkung ausüben als die in geringen Konzentrationen gealterten.

Auch der Einfluß des Alterns selbst läßt sich in anschaulicher Weise zeigen. Eine 0,1 prozentige Gelatinelösung wurde einmal nach 24 stündigem Altern und das anderemal unmit-

telbar nach der Herstellung untersucht. Die Umschlagszeiten waren:

Frisch bereitet	100 Sek.
24 Stunden gealtert	80 "

Die hochdisperse, frischbereitete Lösung hatte eine größere Schutzwirkung als die gealterte, weniger disperse. Dementsprechend hatte auch bei obigem Versuch ein kurzes Erwärmen auf 80° der gealterten Lösung, das im Sinne einer Dispersitätsgraderhöhung wirkt, den Erfolg, daß die Schutzwirkung von 60 auf 85 Sekunden anstieg.

Eine Reihe weiterer Versuche sollte den Einfluß des Dispersitätsgrades der Gelatinelösung auf die Größe ihrer Schutzwirkung noch mehr beleuchten. Wir gingen dabei von dem Gedanken aus, eine Zustandsänderung der Gelatine dadurch zustande zu bringen, daß man der Lösung ein auf Gelatine besonders wirkendes Kolloid, wie wir es in Form der Gerbsäure kennen, zusetzten. Die Gerbsäure hat die Eigenschaft, sehr beträchtliche Dispersitätsgradverringerungen, ja sogar radikale Zustandsänderungen der Gelatinelösungen hervorzurufen. Je nachdem nun die Gerbsäure vor oder nach dem Kongorubinzusatz der Gelatine zugefügt wurde, sollte sich ein Unterschied in der Schutzwirkung äußern. Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt:

1.

Gelatine 0,1 prozentig	. . 1 ccm
Dazu Kongorubin (0,1 Proz.)	. 1 "
" Wasser	. . . 6,4 "
" nach etlichen Minuten	
Gerbsäure 0,1 prozentig	. 0,4 "
Die gesamte Lösung wurde nach	
ca. 5 Minuten eingegossen in	1,2 " mol KCl

Nach 3600 Sekunden war die Lösung noch leuchtend rot, enthielt lediglich eine äußerst feine rote Flockung; nach 4500 Sekunden war der rotviolette Farbton erreicht.

2.

Gelatine 0,1 prozentig	. . 1 ccm
Dazu Gerbsäure 0,1 prozentig	0,4 "
" nach einigen Min. Wasser	6,4 "
und Kongorubin 0,1 Proz.	. 1 "
Die gesamte Lösung wurde nach	
ca. 5 Minuten eingegossen in	1,2 " mol KCl

Nach 3000 Sekunden blaue Fällung.

Bei Versuch 2 war also durch vorherigen Zusatz der Gerbsäurelösung zur Gelatine deren Dispersitätsgrad so verringert worden, daß die Schutzwirkung wesentlich geringer war, als bei Versuch 1, wo die Gerbsäure erst nach dem

Kongorubinzusatz zugegeben wurde. Wir wiederholten in etwas anderer Anordnung und mit anderen Mengenverhältnissen nochmals den Versuch in folgender Weise:

1.

Gelatine 0,1prozentig	1 ccm
Dazu Gerbsäure 0,1prozentig	1 "
" 3 mol. KCl	0,5 "
Es erfolgt starke Trübung mit kaum wahrnehmbarer Flockung	
Dazu Wasser	6,5 "
Das Ganze wird eingegossen in Kongorubinslösung	1 "

Umschlag in 3—4 Sekunden nach Blau.

2.

Gelatine	1 ccm
Dazu Gerbsäure	1 "
" Wasser	6,5 "
" Kongorubin	1 "
Das Ganze wird eingegossen in 3mol. KCl	0,5 "

Nach 35 Sekunden feine violette Fällung.

Der Zusatz des KCl bei Vers. 1 hatte eine starke Trübung (mit der Lupe konnten bereits feinste Flöckchen festgestellt werden) verursacht, die auch beim Verdünnen mit Wasser bestehen blieb. Diese außerordentliche Vergrößerung des Dispersitätsgrades hatte zur Folge, daß überhaupt keine Schutzwirkung mehr ausgeübt wurde, denn ein blinder Versuch ohne Gelatine und Gerbsäure ergab bei dieser KCl-Konzentration eine Umschlagszeit von 3 Sekunden. Dagegen erfolgte bei Versuch 2 beim Mischen von Gelatine und Gerbsäure lediglich eine Opaleszenz, also eine verhältnismäßig nur geringe Dispersitätsgradsveränderung, es kam in der Tat noch ein bedeutender Schutz des Kongorubins zustande. Allerdings war auch hier nach 35 Sekunden gleichzeitig mit dem Umschlag eine feine Fällung erfolgt, die auf die Wirkung des KCl auf die Gelatine-Gerbsäurekomplexe, welche das Kongorubin umhüllt hatten, zurückzuführen ist.

Bei diesen letzten Versuchen hatten wir es mit ziemlich weitgehenden Veränderungen des Dispersitätsgrades des Schutzkolloidkomplexes zu tun, die bisweilen bereits unter radikaler Zustandsänderung ins mikroskopische, bzw. makroskopische Bereich führten. Wir stellten deshalb noch eine Versuchsreihe an, bei der wir die Dispersitätsgradsveränderungen in den kolloiden Dimensionen zu halten bestrebt waren. Der Gedankengang war folgender: Wenn wir auf experimentellem Wege die Wirksamkeit einer Anionenreihe auf den Umschlag des Kongo-

rubins ermitteln und die Konzentrationen so wählen, daß sämtliche angewandten Elektrolyte in der gleichen Zeit den Umschlag eines gegebenen Kongorubinsoles verursachen, dann muß, wenn wir zu den gleichen Systemen gleiche Mengen Gelatine setzen, eine Aenderung der Schutzwirkung eintreten, sofern irgendwelche Beeinflussungen des Zustandes der Gelatine in chemischer und physikalischer Beziehung stattfinden, und soferne zwischen den Gelatine- und den Kongorubinteilchen innigere Beziehungen bestehen.

In einem ersten Versuch ermittelten wir so gewissenhaft als möglich für die Elektrolyte KCNS, KI, KCl, K_2SO_4 und KNa-Tartrat diejenigen Konzentrationen unserer bereiteten Lösungen (teils annähernd molar, teils gesättigt), welche das gleiche Kongorubinsol in 30 Sekunden zum Umschlag bis auf den Farbton der Standardlösung brachten. Es ergaben sich dabei folgende Konzentrationen:

KCNS (etwa molar) 1,75 ccm in 10 ccm Kongorubinsol (0,01Proz.)

KI (" ")	1,60 "	"
KCl (gesättigt)	0,35 "	"
K_2SO_4 (")	1,50 "	"
KNaC ₄ H ₄ O ₆ (etwa mol.)	0,90 "	"

Nach Feststellung dieser gleichwirksamen Salzkonzentrationen setzten wir entsprechende Versuche an, indem wir 1 ccm Kongorubinsol mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnten, 0,3 ccm einer 0,5prozentigen Gelatine-lösung zusetzten und nach Umschütteln das Gemisch in die abgemessene Elektrolytlösung eingossen. Es herrschte dann in sämtlichen Versuchen das Endvolumen 10,0 ccm. Die Umschlagszeiten waren:

Bei	Ohne Gelatine	Mit Gelatine
KCNS	30 Sek. \pm 1	80 Sek.
KI		120 "
KCl		300 "
K_2SO_4		360 "
KNaC ₄ H ₄ O ₆		750 "

Der gleiche Versuch wurde später an einem anderen, elektrolytempfindlicheren Sol mit quantitativ wohl etwas verschiedenem, aber dem Sinne nach gleichem Resultat wiederholt (es ergaben sich die Umschlagszeiten 50, 90, 250, 300, 500 Sekunden). Bei der Bedeutung dieses Befundes wollten wir nicht unterlassen, das erhaltene Resultat auf einem dritten Wege zu verifizieren. Wir bestimmten zunächst, wie in Tabelle V und Fig. 6 gezeigt, für die einzelnen fünf Elektrolyte die Kurven, die sich aus der

Abhängigkeit von Konzentration und Umschlagszeit ergaben; ebenso stellten wir dieselbe Abhängigkeit für die gelatinehaltigen Sole fest und ermittelten aus der Differenz der beiden zueinander gehörigen Kurvenpaare für etwa drei Konzentrationen die Menge des nicht zur Wirkung gelangten Elektrolyten. Alle Versuche wurden hintereinander mit dem gleichen Kongorubin- und Gelatinesol ausgeführt, um den Einfluß des Alterns, so gut es ging, auszuschalten. Es ergab sich nun folgendes:

Gesamt-Konzentration MM/L	Unwirksam MM/L	In Prozent
a) KCNS	100	20
	120	15
	150	16,5
	170	15,3
	200	17,5
	Mittel 16,9	
b) KI	130	22,3
	150	26,6
	180	31,6
	Mittel 26,9	
c) KCl	120	23,3
	150	25,3
	200	34,0
	Mittel 27,5	
d) K ₂ SO ₄	65	23,1
	80	30,0
	100	33,0
	Mittel 28,7	
e) KNaC ₄ H ₄ O ₆	130	33,1
	150	39,3
	180	42,8
	200	45,0
	Mittel 40,0	

Für alle Versuche hat sich also übereinstimmend die Anionenreihe

CNS < I < Cl < SO₄ < Tartrat ergeben.

Bei Gegenwart von Rhodanid und Jodid erfolgt ein verhältnismäßig geringer Schutz des Kongorubinschlags durch die Gelatine, bei Chlorid ist er bereits bedeutend höher und beim Sulfat und Tartrat außerordentlich hoch. Auch die Art und Weise, wie die Schutzkolloid- und Elektrolytlösung zugesetzt werden, ist von Einfluß, wie folgender Versuch zeigte:

	KCNS	KI	KCl	K ₂ SO ₄	KNaC ₄ H ₄ O ₆
Gelatine zur Rubinlösung	80	120	300	360	750
Gelatine zur Elektrolytlösung	90	160	360	370	660

Bei Rhodanid, Jodid und Chlorid bewirkt der Zusatz des Elektrolyten eine Verstärkung der Schutzwirkung, beim Sulfat ist kaum ein Unterschied festzustellen während beim Tartrat die Schutzwirkung verringert wird.

Theoretische Schlußbetrachtungen:
Es mag angebracht erscheinen darauf hinzuweisen, daß alle unsere Versuche unter einer ganz bestimmten Annahme ausgeführt wurden. Wir ermittelten die Zeit des Farbumschlages der Rubinsole jeweils durch Vergleich mit einer gegebenen Standardlösung und nahmen dabei stillschweigend an, daß bei Erreichung des Standardfarbtones sich in allen untersuchten Solen eine Zustandsänderung von gleicher Größenordnung vollzogen hat. Wir setzten mit anderen Worten voraus, daß bei Erreichung des Standardfarbtones ein gleicher Bruchteil der gesamten Teilchenzahl in gleicher Weise zu Sekundärteilchen zusammengetreten sei. Bei der Elektrolytkoagulation der schutzkolloidfreien Sole braucht die Angemessenheit dieser Annahme kaum in Zweifel gezogen werden. Besonders bei den schutzkolloidhaltigen Systemen wäre jedoch auch in Erwägung zu ziehen, daß der gleiche Farbumschlag auch dadurch eintreten vermag, daß ein größerer Bruchteil der ursprünglich vorhandenen Teilchen an der Koagulation Anteil nimmt, die dabei entstehenden Sekundärteilchen aber infolge des Schutzkolloidgehaltes weniger dicht aneinander treten und zwischen sich Raum frei lassen. So kann der äußerlich gleiche Farbumschlag auf Vorgänge verschiedener innerer Art zurückzuführen sein. Auch der in den hochkonzentrierten Chlorkalziumlösungen erfolgende Umschlag (rotviolette Flocken) mag auf ein derartiges, sehr lockeres Gefüge der Sekundärteilchen hindeuten.

Was nun die Schutzwirkung der Gelatine auf den Umschlag des Kongorubinsols anbelangt, so legten unsere Versuchsergebnisse anfänglich nahe, das Zustandekommen der Schutzwirkung nach dem Vorgange J. Billiters²⁰⁾ durch eine Adsorption von Elektrolyt an das Schutzkolloid zu erklären. Besonders aus dem zeitlichen Verlauf der Koagulation mit und ohne Schutzkolloid (Tabelle III, VII und Fig. 4) glaubte man dies schließen zu dürfen, da die gelatinehaltigen Kurven den gelatinefreien außerordentlich glichen und es den Anschein erweckte, als ob die Elektrolytkonzentration infolge des Unwirksamwerdens einer gewissen Menge Elektrolyt durch die Gegen-

²⁰⁾ J. Billiter, Zeitschr. f. physik. Chemie, **51**, 129 (1905).

wart der Gelatine auf einen niedrigeren Betrag herabgesunken sei. Diese Annahme ließe zwanglos die genannte große Ähnlichkeit zwischen den schutzkolloidhaltigen und schutzkolloidfren Kurven des Koagulationsverlaufes erklären. So verlockend diese Adsorptionstheorie aber ist, so möchten wir doch in sie berechnigte Zweifel setzen: Es hätten nämlich, wie aus Tabelle V ersichtlich, von 100 mg Gelatine nicht weniger als 638 MM KCl im Höchsthalle adsorbiert werden müssen, eine Tatsache die kaum möglich ist. Auf diese Unstimmigkeit weist auch mit Recht bereits R. Zsigmondy²¹⁾ hin, denn aus anderen Beispielen zu schließen, müßte selbst die tausendfache ja millionenfache Menge an Elektrolyt durch das Schutzkolloid adsorbiert werden können. Den Beweis für das Zurechtbestehen einer Adsorption von solcher Größenordnung zu liefern, wird kaum möglich sein. Ultrafiltrationsversuche von Gelatine-Elektrolytlösungen erbrachten ihn nicht. Es müssen demnach andere Ursachen als die einer bloßen Adsorption des Elektrolyten für das Zustandekommen der Schutzwirkung maßgeblich sein.

Aus diesen Gründen hatte auch die zweite Theorie, die der „Umhüllung“ von jeher mehr Anhänger gefunden. Es kann heute wohl außer Zweifel sein, daß es nicht allein auf die bloße Gegenwart des Schutzkolloides ankommt, sondern daß vielmehr zum Eintreten einer Schutzwirkung nähere Beziehungen zwischen den Teilchen des schützenden und des geschützten Kolloides bestehen müssen. Ob wir nun nach Quinke und Helmholtz, Neißer und Friedemann²²⁾, Bechhold²³⁾ und Anderen eine völlige Umhüllung der Teilchen, wofür L. Michaelis und P. Rona²⁴⁾ aus ultramikroskopischen Befunden eine Stütze schufen, annehmen, oder uns vorstellen, daß eine Vereinigung nach den Darlegungen Zsigmondys so erfolgt, daß die Teilchen sich durch Aneinanderlagerung vereinigen und zwar je nach den Mengenverhältnissen in verschiedener Weise, soll hier nicht weiter entschieden werden. Beim Kongorubin und der Gelatine kann man, wenn man will, auch eine lockere chemische Addition als Ursache für die Teilchenvereinigung annehmen. Durch diese Aneinanderlagerung oder

Umhüllung werden auf die geschützten Teilchen bekanntlich die Eigenschaften des stabilisierenden Kolloides übertragen, das erstere macht die Reaktionen des letzteren mit. Ist nun in der Tat die Schutzwirkung auf eine nähere Beziehung der beiden Teilchengruppen zurückzuführen, so müssen alle Faktoren, welche die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Schutzkolloides beeinflussen, dementsprechend auch die Schutzwirkung alterieren.

Unsere Versuche dürften dafür den Beweis erbracht haben. In Uebereinstimmung mit den Ergebnissen, die W. Menz (loc. cit.) am Goldsol erhalten hatte, konnten wir feststellen, daß allein die Vorgeschichte der Gelatinelösung, z. B. das Alter oder die Konzentration, in welcher vor weiterer Verdünnung das Altern erfolgte, sich in ausgesprochener Weise bezüglich der Schutzwirkung äußert. Mit Menz können wir den Schluß ziehen, daß Gelatinesole gleicher Konzentration aber verschiedenen Dispersitätsgrades um so stärker schützend wirken, je höher dispers sie sind. Bei Annäherung an die molekulare Dispersion sollte allerdings die Schutzwirkung wieder abnehmen. Ferner ließen sich große Unterschiede in der Schutzwirkung der Gelatine zeigen, wenn man eine Reihe von auf ungeschütztes Rubinsol gleich stark wirkender Kaliumsalze in Gegenwart von Gelatine untersuchte. Aus einer Anzahl verschieden angestellter Versuche ergab sich, daß die Schutzwirkung in der Anionenreihe $\text{CNS} < \text{I} < \text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{Tartrat}$ ganz erheblich zunahm. Diese Anionenreihe vermag aber, wie wir aus einer großen Anzahl von Arbeiten anderer Forscher wissen, die Zustandsänderung der Gelatine in weitgehendem Maße zu beeinflussen, es sei nur an die Veränderung der Gelatinierungsgeschwindigkeit, der Gelatinierungstemperatur, der inneren Reibung usw. erinnert. Ihre Wirkung äußert sich in zweierlei Weise: Einmal vermögen sie eine dehydratisierende und das anderemal eine aggregierende Wirkung auszuüben, wobei sich beide sowohl unterstützen als bekämpfen können²⁵⁾. Die dehydratisierende Wirkung ist mit einer Erhöhung des Dispersitätsgrades infolge Verringerung der Teilchengröße verbunden, die Aggregation hat eine Dispersitätsvergrößerung zur Folge. Durch diese inneren Veränderungen des kolloiden Zustandes der Gelatine werden dann

²¹⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1918), 358 usw.

²²⁾ M. Neißer u. U. Friedemann, Münchn. med. Wochenschr. 1904, Nr. 11.

²³⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chemie, 48, 385 (1904), dortselbst Literatur betreff Quinke, Helmholtz.

²⁴⁾ L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. 2.

²⁵⁾ Siehe Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimens., 3. Aufl., Anmerk. S. 170. Verfasser ist Herrn Professor Dr. Wo. Ostwald für diese und manche andere wertvolle Anregung zu großem Dank verpflichtet.

jene Beziehungen zum Kongorubin beeinflußt und gleichzeitig die Kinetik des Koagulationsvorganges verändert. Wenn es auch derzeit noch nicht möglich ist, eine restlose Erklärung der beobachteten Erscheinungen zu geben, so mag doch der Hinweis gestattet sein, daß die Adsorbierbarkeit der Gelatine an die Rubinteilchen vom Dispersitäts- und Hydratationsgrad der ersteren sicherlich stark beeinflusst wird. Auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen einerseits und der von der Hydratation der Gelatinephase abhängige Widerstand gegen die Diffusion dürften hiermit heranzuziehen sein. Die starkhydratisierte Gelatine bietet im Gegensatz zur dehydratisierten den Elektrolyten eine leichtere Diffusionsmöglichkeit und bessere Diffusionswege dar. Auch die Veränderung der Oberflächenspannung der Gelatine unter der Wirkung der Anionenreihe sei erwähnt; sie kommt besonders bei Annahme einer Umhüllung der geschützten Phase durch das Schutzkolloid in Betracht.

Auch unsere Gelatinegerbsäureversuche dürfen dafür sprechen, daß die Gelatinateilchen die Kongorubinteilchen umhüllen. Setzt man das Kongorubin zu einem grobdispersen Gemisch von Gelatine, Gerbsäure und Elektrolyt, so erfolgt sofort Umschlag nach Blau, da kein Schutz des Rubins eingetreten war. Dagegen erfolgte beim Zusatz von Gelatine zum Kongorubin und nach nachträglichem Versetzen mit Gerbsäure und Elektrolyt entweder erst nach längerer Zeit ein Umschlag oder aber es bildeten sich rote Flocken, eine dem Cassius'schen Purpur analoge Adsorptions-Umhüllungsverbindung des Kongorubins im Gelatine-Gerbsäuregel.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse vorliegender Arbeit, welche zum Zwecke hatte, alle Faktoren, die den Farbenumschlag des Kongorubins beeinflussen, quantitativ zu studieren, sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die den Umschlag bewirkende Elektrolytkonzentration folgt ähnlichen Gesetzen wie sie von R. Zsigmondy am Goldsol gefunden worden sind. Ein Gebiet der langsamen und eines der schnellen Koagulation sind durch ein solches verbunden, in welchen geringe Änderungen der Elektrolytkonzentration große Änderungen der Umschlagszeit verursachen (Schwellenzone).

2. An einem Beispiel eines ein-, zwei- und dreiwertigen Elektrolyten (KCl , $MgCl_2$ und $CeCl_3$) konnte gezeigt werden, daß in diesem Falle die von Whetham-Robertson formulierte Fällungsregel nicht zu Recht besteht.

3. Die Konzentration des Kongorubinsols und seine Umschlagszeit bei gleichem Elektrolytgehalt stehen in umgekehrtem Verhältnis. Mit steigender Viskosität erhöht sich die Umschlagszeit bedeutend. Diese beiden Erscheinungen finden ihre Erklärung in der Annahme, daß die Koagulation der entladenen Teilchen durch deren Diffusionsgeschwindigkeit beherrscht wird (M. v. Smoluchowski).

4. Der Koagulationsverlauf eines gegebenen Soles unter dem Einfluß wechselnder Elektrolytmengen ist innerhalb der untersuchten Grenzen ein weitgehend ähnlicher.

5. Während der Koagulation erfolgt eine Zunahme der Viskosität, die sich jedoch nicht eindeutig quantitativ auswerten ließ.

6. Die Schutzwirkung der Gelatine auf den Farbumschlag des Kongorubins ist je nach der Elektrolytkonzentration eine verschiedene. Bei mittleren Konzentrationen erreicht sie ein Minimum, bei Erhöhung sowohl wie bei Erniedrigung der Elektrolytkonzentration nimmt sie rasch zu. Alle inneren Zustandsänderungen, wie sie durch Alterung, Einfluß der Anionen, Einwirkung der Gerbsäure, hervorgerufen werden, beeinflussen weitgehend die Größe der Schutzwirkung der Gelatine. Die Erscheinungen letzterer Art lassen sich als ein Beweis für die „Umhüllungstheorie“ der Schutzwirkung heranziehen, wonach die Schutzwirkung nicht allein durch die bloße Gegenwart des Schutzkolloides, sondern vielmehr durch innigere Beziehungen zwischen den Teilchen der schützenden und der geschützten Phase zustande kommt.

Alle unsere Versuche erbrachten fernerhin mit unverkennbarer Deutlichkeit den Beweis, daß der Umschlag des Kongorubins von Rot nach Blau unter dem Einfluß der Neutralsalze ein typisch kolloidchemisches Phänomen ist, das in seinem ganzen Wesen den am Goldhydrosol beobachteten Erscheinungen weitgehend gleicht.

Technische Hochschule und Wissenschaftliche Station für Brauerei München.

Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Heß „Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme“.

Von A. Einstein (Berlin).

(Eingegangen am 3. August 1920.)

In meiner 1906 erschienenen Dissertation habe ich für die Viskosität η' einer Suspension starrer Kugeln in einer Flüssigkeit von der Viskosität η auf theoretischem Wege die Formel abgeleitet

$$\eta' = \eta (1 + \varphi); \quad (1)$$

wobei φ das Gesamtvolumen der suspendierten Kugeln pro Volumeinheit der Suspension bedeutet.

Durch Versuche von J. Perrin veranlaßt, habe ich einige Jahre später meine Rechnung

revidiert und einen Rechenfehler gefunden. — Die richtige Formel lautet (Ann. d. Phys. 4, 34, 1911)

$$\eta' = \eta (1 + 2,5 \varphi). \quad (2)$$

Diese Berichtigung scheint bisher allen auf diesem Gebiete Arbeitenden entgangen zu sein. Es sei hinzugefügt, daß der Faktor 2,5 in dieser Formel (für eine verdünnte Suspension von starren Kugeln) streng abgeleitet ist aus den hydrodynamischen Bewegungsgleichungen.

Referate.

Arbeiten technischen Inhalts.

m) *Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.*

Rapp, Ueber eine neue, für die Praxis ausgearbeitete Methode zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide des Deutschen Arzneibuches. (Apoth.-Ztg. 33, 463, 1918.)

Es kam darauf an, die wässrige Lösung der Alkaloide irgendwie von den ätherischen Lösungsmitteln ohne Scheidetrichter zu trennen. Außerdem mußten die störenden Farbstoffe in ihrer Hauptmenge in dem wässrigen Lösungsmittel zurückgehalten werden. Das gelingt mit Gelatine. Solche wird in dem wässrigen Extrakt gelöst. Nach dem Schütteln mit Chloroform stellt man die Flüssigkeit in Eiswasser. Die Gelatinelösung erstarrt. Die Chloroformlösung kann dann bequem abgeseigt werden. R. E. Lg.

Rupp, E., Zur Ordinationsweise organischer Quecksilberverbindungen. (Therapeut. Monatsh. 31, Mai 1917.)

Es ist arzneitechnisch vielfach üblich geworden, Alkaloidsalzlösungen mit Quecksilberoxyzyanid zu kombinieren bzw. zu konservieren. Rupp erklärt die hierbei so oft auftretenden Trübungen. Dieses Hg-Präparat verhält sich wie ein Gemisch von Quecksilberoxyzyanid und feinst verteiltem Quecksilberoxyd. Letzteres wird durch Säuren und saure Salze neutralisiert. In dieser Weise wirken auch die Salze der Alkaloide und alkaloidähnlicher Stoffe. So entsteht z. B. mit Kokainchlorhydrat freies Kokain und Sublimat. Letzteres wirkt darüber noch als Alkaloidfällungsreagenz. Die Mischung ist also ganz unverträglich. R. E. Lg.

Saalfeld, Perkaglyzerinsalben. (Deutsche Parf.-Ztg. 1917, 150.)

Beispiele: I. Amyli Tritici 1,0, Perkaglyzerini 10,0, Aq. dest. 4,0. — II. Tragacanthae 5,0, Aq. Rosae 20,0, Perkaglyzerini, Aq. dest. ana 25,0, Tinct. Benzoes 10,0, Olei Flor. Aurantii guttas V. — III. Gelatinae 2,0, Mellis 15,0, Perkaglyzerini 30,0, Aq. dest. ad 100,0. Diese letztere Vorschrift gibt eine Konsistenz wie Kaloderma. R. E. Lg.

Sartorius, Th., Herstellung geschmackloser Pulver aus unangenehm schmeckenden Arznei-

mitteln, z. B. Chininsalzen. (Pharmaz. Ztg. 64, 84, 1919.)

Nach D. R. P. Nr. 281390 werden solche Arzneimittel durch Zusammenschmelzen mit kolloiden Stoffen, wie Gelatine, in gegen Harz- und Balsamlösungen unempfindliche Produkte übergeführt, die darauf pulverisiert, mit Harz- und Balsamlösungen behandelt und getrocknet werden. R. E. Lg.

Schenk, D., Ueber Aether pro narcosi. (Apoth.-Ztg. 31, 290, 1916.)

Pergamentpapier ist nicht impermeabel genug, um eine Lösewirkung des Aethers auf Korkbestandteile zu verhindern. Stanniolblätter haben zu leicht feine Löcher. [Eine Tränkung des Korks mit Gelatinelösung gibt nach der Trocknung eine für den Aether impermeable Schicht. Ref.] R. E. Lg.

n) *Abwässer.*

Tillmans, J., Ueber die Entmanganung von Trinkwasser. (Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 57, 713, 1914.)

Die Entmanganung durch Filtration über Braunstein besteht in einer Spaltung des Manganosalzes. Das gebildete Manganhydrat wird vom Braunstein aufgenommen. Die restierende Säure verbleibt in freier Form im Wasser. Keimwirkungen des Braunsteins bei rhythmischen Fällungen eines Manganosalzes in Gelatinegallerte sollen das beweisen. [Hierbei wird jedoch eine Fällungsreaktion mit NH_4OH angewandt!] Die Entziehung des Manganhydrats aus dem Wasser durch Braunstein kann beruhen in einer Manganomanganitbildung, in einer oxydativen Wirkung des Braunsteins auf das Manganhydrat unter Bildung eines neuen mittleren Oxyds, in der Bildung einer festen Lösung oder in einer Adsorption. Derart wirkt auch der Braunstein im Manganpermutit. Das Permutit übernimmt die Abbindung der Säure. R. E. Lg.

o) *Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbildung, Zerkleinern, Rauchfrage.*

Anonym, „Carboraffin“ als Ersatz für Spodium. (Chem.-techn. Ind. 1917, Nr. 3.)

Eine Pflanzenkohle zur Reinigung der Zuckersäfte. Die darin neben 2—3 Proz. anderen Aschebestandteilen enthaltenen 0,2 Proz. Zinkoxyd werden als harmlos bezeichnet. In Filtern mit sehr großen Filteroberflächen, z. B. Wellblechfiltern, genügt eine ganz dünne Schicht dieser Kohle. R. E. Lg.

Anonym, Das Waschen von Papiergeweben in Großdampfwäschereien. (Mitt. d. D. Forschungsinst. f. Textilstoffe in Karlsruhe 1919, Heft 5.)

Diese Möglichkeit wurde durch Ersatz der rein mechanischen Wirkung durch eine chemisch-mechanische ermöglicht: Die sich aus dem Waschmittel entwickelnden feinen Sauerstoffbläschen vermögen die Schmutzteilechen von dem Gewebe abzureißen. Eine sehr langsame Bewegung der Waschtrommel ist notwendig. R. E. Lg.

Anonym, Entfärbungsmittel. (Chem.-techn. Industrie 2, Nr. 1, 1917.)

Neben guter entfärbender Wirkung sollen diese Hilfsmittel der Fettindustrie, der Zeresin- und Paraffinfabrikation feine Vermahlung zeigen, geringen Gehalt an Alkalien und Erdalkalien aufweisen und nicht teuer sein.

Das durch Glühen von Knochenkohle unter Luftabschluß gewonnene Spodium erhält größere Adsorptionskraft, wenn man vorher die Kohle durch Säurebehandlung freilegt. Blutkohle ist viel zu teuer. Von den Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation unterscheidet man das schwarze (C-reiche) und das graue (C-ärmere) Entfärbungspulver. Ersteres stammt aus den geschlossenen, letzteres aus den offenen Schmelzgefäßen. Sie sind in der Paraffinindustrie beliebt.

Ferner über Fullererde, Kolloide Kieselsäure, Meeresschaumabfall. Letzterer kann durch Eingießen von $MgCl_2$ -Lösung in Wasserglas nachgeahmt werden. Glühen erhöht die Entfärbewirkung. Ein Nachteil der Floridaerde ist ihre Hygroskopizität. Vor dem Gebrauch muß sie bei 150° getrocknet werden.

Ostrejko fand, daß die zum Glühen gebrachte und dann plötzlich mit Wasserdampf abgekühlte Holzkohle ein sehr viel stärkeres Entfärbungsvermögen für Zeresin und Paraffin besitzt als die gewöhnliche Holzkohle. R. E. Lg.

Anonym, Verwendung von Diatomeenerde zur Zuckerreinigung. (U. S. Geolog. Survey Press Bull. 1916, Nr. 297.)

Hinweis auf die verschiedenen Verwendungsarten. Zur Filtration oder Klärung der Zuckerlösungen, usw. R. E. Lg.

Bachmann, W., Ueber Membranfilter, ihre Wirkung und Anwendung in Wissenschaft und Technik. (Zeitschr. f. angew. Chemie 32 [II], 616, 1919.)

Der Vergleich von Porengröße und Teilchengröße in der trüben oder kolloiden Lösung führt zu einer Einteilung der Filter in:

1. Siebfilter mit der Wirkung eines Siebes gegenüber den suspendierten Teilchen. Die Poren sind hier kleiner als die Teilchen. Letztere müssen deshalb bei der Filtration auf der Oberfläche zurückbleiben.

2. Adsorptionsfilter mit verhältnismäßig großen Poren. Hierbei werden kleinere suspendierte Teilchen lediglich durch Kapillar-Adsorption oder -Adhäsion zurückgehalten.

Hinsichtlich der Betriebssicherheit übertreffen natürlich die Siebfilter die Adsorptionsfilter. Denn letztere sättigen sich nach einiger Zeit mit der abzufiltrierenden Phase. Dann lassen sie dieselbe in

das Filtrat durchtreten. Später verstopfen sie sich völlig infolge starker Anreicherung der abzufiltrierenden Teilchen auf der Innenoberfläche des Filterkörpers.

Die Regeneration für neue Filtration ist dann viel schwieriger als bei Siebfiltern. Trotzdem wurden die Adsorptionsfilter bisher in der Technik bevorzugt. Für besonders hochdisperse Teilchen hatte man lange Zeit keine genügend feinen Siebe. Erst durch die sogenannten Gallert-Ultrafilter wurde dieser Mangel beseitigt. [Wenig bekannt ist das seit vielen Jahrzehnten in der photographischen Technik verwandte Verfahren des Hindurchpressens von „Emulsionen“ durch Fensterleder. (Vgl. Henderson; Phot. Kor. 1882, 80.) Dies war wohl die erste Art von Ultrafiltration. Ref.] R. E. Lg.

Bender, W., Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Dräger-Aqua-Taschenapotheke zur Entkeimung von Trinkwasser. (Dissert. Kiel, 1918.)

Erst Chlorkalk, ev. mit etwas HCl , darauf Natriumthiosulfat als Geschmackskorrigens. Die vom Drägerwerk angegebenen Mengen Chlorkalk und ihre Einwirkungsdauer genügt auch nicht annähernd zu einer vollkommenen Keimabtötung, wenn die Bakterien zusammengeballt oder in festen Schmutzteilechen verteilt sind. Bei deren gleichmäßiger Verteilung gelingt dagegen das Verfahren. Es kommt also sehr auf den Dispersitätsgrad der Krankheitserreger an. R. E. Lg.

Gredinger, W., Knochenkohle und Kalk. (D. Zuckerind. 42, 178, 1917.)

Trotz ihres hohen Entfärbungsvermögens sind Eponit und Karboraffin kein Ersatz für Spodium, weil sie noch nicht regenerierbar sind. R. E. Lg.

Kieskalt, K., Ueber Ursache und Wirkung von Sandfiltern. (Journ. f. Gasbeleuchtung 60, 111, 1917.)

Piefke und Fränkel rechneten mit einer Zurückhaltung der Bakterien durch das auf dem Sandfilter entstehende Schlammhäutchen. Aber auch nach Entfernung des Häutchens ist ein Filter gleich wieder brauchbar. Auch um ein Festkleben der Bakterien an schleimig gewordenen Sandkornoberflächen kann es sich nicht handeln. Ebenso wird Gärtners Adsorptionstheorie abgelehnt. Verf. bevorzugt eine biologische Theorie vor dieser kolloidchemischen: In den Sandfiltern kommt es zu einer Wucherung von Protozoen. Diese nehmen die Bakterien begierig in sich auf. Hemmung der Protozoen mit Spuren von Cyankalium oder Saponin verhindert die Selbstreinigung des Wassers. R. E. Lg.

Serger, Die Möglichkeit der Wiedergewinnung, bzw. des Wiederbrauchbarmachens des für bakteriologische Zwecke gebrauchten Agar-Agar. (Pharm. Zentralh. 57, 407, 1916.)

Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, daß die gebrauchte, durch Erwärmen wieder verflüssigte Gallerte durch Zugabe von etwa 4 Proz. Tierkohle und 2 Proz. Infusorienerde entfärbt wird. Das Entfärbungsmittel mit den adsorbierten Farbstoffen wird dann durch Filtration entfernt. R. E. Lg.

Skola, V., Carboraffin anstatt Blutkohle zu analytischen und Präparationszwecken. (Zeitschr. f. Zuckerind. 42, 469, 1918.)

Die im Carboraffin enthaltenen geringen Mengen ZnO und $FeCl_3$ können durch Auswaschen mit warmer, verdünnter HCl und Wasser entfernt werden. Die Entfärbung einer Flüssigkeit erfolgt rascher bei mehrmaligem Durchfiltrieren durch eine Carboraffin-

schicht als beim Aufschütteln des letzteren in der Flüssigkeit.

R. E. Lg.

Thoms, H., **Vorrichtung zur Beschleunigung der Dialyse.** (Ber. d. D. Chem. Ges. 50, 1235, 1917.)

Die Entfernung des Säuregehaltes von Fruchtsäften durch Dialyse verlief bisher zu langsam. Der Saft geriet dabei zu oft in Gärung. Eine Beschleunigung durch Druckerhöhung schlug fehl wegen zu geringer Widerstandsfähigkeit der Membran. Beschleunigung durch Temperaturerhöhung (vgl. M. Neidle, Koll.-Zeitschr. 21, 205, 1917) war wegen der Empfindlichkeit der Fermente gegen Erhitzen nicht anwendbar. Deshalb baute Thoms dafür einen „Gleitdialysator“. Infolge ständiger Rotation gleiten in diesem die Flüssigkeiten ständig über die Pergamentpapiermembran. Versuche mit NaCl, organischen Säuren usw. lassen eine wesentliche Beschleunigung gegenüber dem unbewegten Dialysator erkennen. Bei verdünnten Lösungen ist die Verstärkung größer als bei konzentrierteren. (Vgl. auch Thoms, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 50, 1240, 1242; 51, 42.)

R. E. Lg.

p) *Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.*

Angerer, v., **Ueber die Regeneration von Drigalskiagar. Eine kolloidchemische Studie.** (Arch. f. Hygiene 87, 316, 1918.)

Bloßes Auswaschen und Zusatz der Nährstoffe genügt zur Regeneration des Lackmusmilchzuckeragars. Die Zunahme der Quellbarkeit bei längerem Kochen scheint nicht durch chemische Umwandlung bedingt zu sein.

R. E. Lg.

Angerer, v., **Zum Nachweis der Tuberkelbazillen im Sputum.** (Zentralbl. f. Bakt. u. Par. 82 [I] 1, 1918.)

Die Hydroxyniederschläge sind zu viskos, um beim Zentrifugieren des mit Antiformin vorbehandelten Sputums zu einer wesentlichen Anreicherung der Bazillen Anlaß geben zu können. Bessere Resultate erhält man durch nachträgliches Wiederauflösen einer Magnesiumhydroxydfällung in Chlorammoniumlösung.

R. E. Lg.

Bloch, B., **Das Problem der Pigmentbildung in der Haut.** (Arch. f. Derm. u. Syph. 124, 129, 1917.)

Da das in den Basalzellen der Haut enthaltene Ferment, welches die sog. Dopa-Reaktion gibt, durch Austrocknen oder Einbetten in Paraffin zerstört werden würde, werden hier die frischen Hautstückchen in 2–3prozentigem Agar eingebettet, geschnitten und dann gefärbt.

[Aus den Ausführungen über die Notwendigkeit eines oxydierenden Ferments und eines Propigments für die Pigmentbildung in der Haut könnte W. Gebhardt nach Ansicht des Ref. manches für seine Theorie der Bänderungen darin entnehmen, welche sich auf Versuche mit Diffusionen in Gallerten stützt.] R. E. Lg.

Fritsch, C., **Untersuchung über den Bau und die Innervierung des Dentins.** (Arch. f. mikr. Anat. [Abt. I], 84, 307, 1914.)

Die entkalkten und nach Bielschowsky versilberten Zähne werden in zehnprozentiger trocknender Gelatine konserviert.

R. E. Lg.

Klemm, E., **Eine einfache Methode zum Haltbarmachen von Glycerin-Gelatine-Präparaten.** (Apothekerztg. 33, 207, 1918.)

Nach dem Erstarren der Glycerin-Gelatine werden die Präparate in geschlossenem Gefäß in die Nach-

barschaft von etwas festem Trioxymethylen gebracht. Man erwärmt in einem Wärmeschrank bis 2–3° unter den Schmelzpunkt der Gelatine. [Diese Temperatur wird in der Praxis sehr schwer zu treffen sein. Ref.] Die sich entwickelnden Formaldehyddämpfe wirken gerbend. Formaldehydlösung ist angeblich nicht dazu brauchbar, weil die sich entwickelnden Wasserdämpfe schädlich wirken sollen. [In Wirklichkeit würde man hierbei die gleiche Wirkung ohne Erhitzen erzielen. Aber dies würde keine Neuigkeit sein. Ref.] R. E. Lg.

Naumann, E., **Mikrotechnische Notizen. VIII bis IX.** (Botan. Notiser 1917, 197.)

Abformung des feinen Reliefs der Blattoberflächen durch Uebergießen und Trocknenlassen von gefärbtem Kollodium. [Nach den Erfahrungen des Ref. kann hierzu auch sehr gut Gelatine benutzt werden. Wegen des Fettgehalts der Blattoberfläche läßt sie sich nach dem Trocknen leicht abziehen.] R. E. Lg.

Naumann, E., **Eine einfache Methode zum Studium des Nanoplanktonlebens des Süßwassers.** (Naturwiss. Wochenschr. N.F. 15, 180, 1917.)

Einbettung der Diatomeen und anderer schalen-tragender Formen in Kanadabalsam, der anderen Algen in Glycerin. [Ref. möchte hierzu die Einbettung in eine eintrocknende Gelatineschicht empfehlen.]

R. E. Lg.

Naumann, E., **Ueber das Nachweisen gewisser Gallertstrukturen bei Algen mit gewöhnlichen Farbstiften.** (Zeitschr. f. wiss. Mikr. 35, 243, 1919.)

Die Untersuchung der Gallertausscheidungen ist oft in der Algologie von diagnostischer Bedeutung. Zu ihrer Färbung kann man die gewöhnlichen blauen oder violetten Farbstifte verwenden.

R. E. Lg.

Schmid, G., **Zur Kenntnis der Oszillarienbewegung.** (Flora 111–112, 327, 1918.)

Wahrscheinlich durch lokale Lösung hinterläßt ein kriechender Oszillarienfadon auf der Agar-Oberfläche eine Spur. Oft ist dieselbe allerdings kaum wahrnehmbar. Sie wird es jedoch bei einem leichten Zusammenschieben der Gallerte. Denn dann treten an den angeätzten Stellen Wassertröpfchen aus.

R. E. Lg.

Steckelmacher, S., **Versuche mit vitaler Doppelfärbung.** (Frankfurter Zeitschr. f. Pathol. 21, 1, 1918.)

Wurde eine Mischung der hydrophilen kolloiden sauren Farbstoffe Tolidinblau und Lithionkarmin Fröschen in den Lymphsack injiziert, so konnten violett gefärbte Granula in gewissen Zellen beobachtet werden. Dagegen trat keine Mischfarbe auf, wenn die Farbstoffe getrennt, in einem zeitlichen Abstand von einem oder mehreren Tagen injiziert wurden. Im Anschluß an einige frühere Forscher wird die Speicherung erklärt durch ein Zusammen-treffen von Adsorption und Koagulation. Es ist wahrscheinlich, „daß Ausfällung des erstinjizierten Farbstoffes durch Zusammentreten von Farbstoffteilchen, also durch Verminderung des Dispersitätsgrades, eine Mischung mit dem zweiten Farbstoff unmöglich macht.“

Die semikolloiden basischen Farbstoffe Methylenblau und Neutralrot geben auch bei gemischter Einwirkung keine violett gefärbten Granula. Es wird angenommen, daß sie verschieden rasch durch die Zellwand durchdringen und deshalb trotz gleichzeitiger Darreichung nicht zu gleicher Zeit die Orte der Adsorption erreichen. Wahrscheinlich waren alle Niederschlagsorte schon besetzt, wenn der zweite Farbstoff ankam.

Ein Einfluß der entgegengesetzten elektrischen Ladung zweier Farbstoffe auf die Speicherung war nicht festzustellen.

R. E. Lg.

Stübel, H., **Ultramikroskopische Studien über Thrombozyten mit Blutgerinnung.** (Jenaer Zeitschr. f. Naturw. 51, 573, 1914.)

Zur längeren Erhaltung der Blutplättchen bei dieser ultramikroskopischen Untersuchung wurde das Blut mit Hirudin versetzt.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Kolloidchemie der Eiweißkörper. Von Wo. Pauli. 1. Hälfte. 111 Seiten mit 27 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1920.)

Jeder Kolloidforscher, ja vielleicht jeder Kolloidinteressent überhaupt wird mit Freude nach dem vorliegenden Buche greifen. Uns allen ist bekannt, welche außerordentlich große Zahl wichtiger Arbeiten über die physikalische Chemie der Eiweißkörper aus dem Wiener Laboratorium Pauli's hervorgegangen ist. Die Fülle dieses experimentellen Materials ist so groß, daß der Wunsch einer Zusammenfassung desselben wohl allgemein geteilt worden ist. Hinzukommt, daß sich die Arbeiten der Pauli'schen Schule auf einen so langen Zeitraum erstrecken, daß manche der älteren Versuche und Anschauungen durch neuere Arbeiten aus demselben Institut überholt worden sind. Es war für den Leser außerordentlich schwer — der Berichterstatter spricht hier aus Erfahrung — festzustellen, welche Versuche und Schlußfolgerungen von Wo. Pauli selbst nunmehr als maßgeblich angesehen wurden. So war z. B. Wo. Pauli eine Zeitlang durchaus nicht abgeneigt, den Adsorptionsbegriff auf Vorgänge in Eiweißsolen zu übertragen, während er in den letzten Arbeiten diese Auffassung anscheinend verlassen hatte. Oder Wo. Pauli vertrat früher die Auffassung, daß Gallerten nichts anderes darstellten als Sole von besonders hoher innerer Reibung, und daß z. B. irgendwelche Strukturverschiedenheiten zwischen Sol- und Gelzustand etwa einer Gelatinelösung nicht bestehen. Ist Wo. Pauli dieser Meinung noch heute? Alle diese und ähnliche Fragen, deren Beantwortung bei der autoritativen Stellung Wo. Pauli's auf diesem Gebiete für uns andere Kolloidinteressenten von größter Wichtigkeit war, konnten offenbar nur in einem zusammenfassenden Buche beantwortet werden.

In vieler Hinsicht wird der Leser wie der Berichterstatter mit Genugtuung im vorliegenden Buche die gewünschte Auskunft finden. Es enthält folgende Kapitel: Allgemeine Eiweißchemie und Kolloidchemie. Allgemeine Stabilitätsbedingungen in Eiweißlösungen. Die elektrische Ladung von nativem löslichen Eiweiß. Eigenschaften der Eiweißkörper bei isoelektrischer Reaktion. Eiweißsalze mit Säuren. Eiweißsalze mit Basen. Zeitliche Zustandsänderungen der Alkali-proteine. Salze des Globulins. Wanderungsgeschwindigkeit der Proteinionen. Die noch in Vorbereitung befindliche zweite Hälfte soll die Beziehungen der Proteine zu Neutral- und Schwermetallsalzen, Kolloiden und Ampholyten; die Eigenschaften der Eiweißgallerte und am Schlusse die physikalische Chemie der reinsten bisher gewonnenen Eiweißstoffe bringen. Wie es der knappe Umfang des Buches mit sich bringt, und wie auch im Vorworte hervorgehoben wird, stellt die Schrift hauptsächlich eine Zusammenfassung der Untersuchungen der Pauli'schen Schule dar.

Das Buch ist eine der bedeutsamsten Erscheinungen der Kolloidliteratur der letzten Jahre. Je aufrichtiger aber der Berichterstatter diese in konzentriertester Form dargebotene bisherige Lebensarbeit Wo. Pauli's und seiner Schüler bewundert, um so eher hält er es für erlaubt, auch die Punkte hervorzuheben, in denen er trotz höchster Wertschätzung des Gesamtwerkes nicht der Meinung des Verfassers ist. Da wäre zunächst etwas zum Titel des Buches zu sagen. In der vorliegenden ersten Hälfte spielen kolloidchemische Faktoren wie z. B. der Dispersitätsgrad und seine Veränderungen, Verhalten bei der Dialyse oder Diffusion und ähnliche Faktoren kaum eine Rolle. Die bisherige Hälfte erscheint, abgesehen vielleicht von dem Einleitungskapitel, als eine reine Elektrochemie der Eiweißlösungen vom Standpunkte der klassischen physikalischen Chemie. Es ist möglich oder wahrscheinlich, daß die sonst als typisch für kolloide Systeme angesehenen Faktoren und Erscheinungen in der zweiten Hälfte des Buches behandelt werden. Vielleicht wäre es aber zweckmäßig gewesen, der vorliegenden ersten Hälfte einen Untertitel zu geben, der die Leser darauf hingewiesen hätte, daß die Kolloidchemie der Eiweißkörper nicht mit ihrer Elektrochemie erschöpft sei, besonders aber nicht mit der Elektrochemie vom Standpunkte der normalen molekulardispersen Elektrolyte.

Vielleicht liegt aber auch hier eine grundsätzliche Meinungsverschiedenheit zwischen dem Verfasser und dem Berichterstatter vor. Letzterer ist der Ueberzeugung, daß es nicht möglich ist, eine Kolloidchemie der Eiweißsole aufzubauen allein unter dem Gesichtspunkte der klassischen Elektrochemie echter Lösungen. Er hält nicht nur die Ergebnisse letzterer Wissenschaft, sondern auch ihre Voraussetzungen nicht für ausreichend für die Aufklärung des Verhaltens von Eiweißsolen wie kolloider Lösungen überhaupt. Seiner Meinung nach kommen bei kolloiden Lösungen neue Variablen, wie z. B. der Dispersitätsgrad und der keineswegs immer elektrochemisch deutbare Solvatationsgrad hinzu, die in der klassischen Elektrochemie echter Lösungen bisher keine oder nur eine sekundäre Rolle gespielt haben. Für diese Anschauung könnte der Berichterstatter aus den älteren Arbeiten Wo. Pauli's und seiner Schüler selbst mannigfache Hinweise erbringen. Von neueren jüngeren Forschern, die diesen Standpunkt des Berichterstatters teilen, seien z. B. A. Fodor, H. Handovsky, H. Luers usw. genannt. Es scheint nun namentlich nach den jüngsten Arbeiten Wo. Pauli's, als wenn dieser Forscher im Gegensatz zu der breiteren Grundlage seiner früheren Arbeiten neuerdings sich mehr der spezielleren Ansicht zuneigt, als wenn es möglich wäre, die Erscheinungen der Eiweißsole, ja die Eigenschaften kolloider Systeme überhaupt allein mit Hilfe von klassischer Elektrochemie und Konstitutionschemie aufzuklären. Hier kann der Berichterstatter nicht mittun. Wie wäre z. B. eine elektrochemische oder konstitutionschemische Deutung des Gelatinierungs- oder Quellungsvorganges in einem gegebenen System möglich? Oder aber was sind die elektrochemischen oder konstitutionschemischen Grundlagen, nicht nur Beeinflussungen, von Brown'scher Bewegung, Diffusion oder Dialyse? Und wie steht es mit der Kolloidchemie der Sole in nicht stark dissoziierenden Dispersionsmitteln wie der Kautschuk- und Zellulose-Sole, der Lipoidssole usw.? Der Berichterstatter meint, daß schon die Aufzählung einiger solcher großer Kapitel der physikalischen Chemie des kolloiden Zustandes zeigen sollte, daß Elektrochemie und Kon-

stitutionschemie, so wichtig sie für spezielle Fragen sind, nur eine einseitige Beleuchtung des ganzen Erscheinungsgebietes geben können. Der Berichterstatter will gern zugeben, daß man z. B. auch manche Koagulationsvorgänge formal konstitutionschemisch „erklären“ kann; nur daß ihm hierdurch diese Vorgänge „klarer“ geworden wären, kann er wenigstens von sich nicht behaupten.

Man kann ganz allgemein in der letzten Zeit wieder eine Welle feststellen, die in der Richtung verläuft, alle möglichen kolloidchemischen Erscheinungen wieder möglichst „rein chemisch“, höchstens noch elektrochemisch zu deuten. Anders ausgedrückt, es wird wieder von verschiedenen Seiten aus versucht, kolloide Systeme als Sonderfälle von „echten“ oder molekulardispersen Lösungen zu behandeln. Es ist dies ein Vorgehen, das darauf hinaus läuft, statt der einheitlichen Auffassung der Dispersionslehre wieder die alte dualistische Trennung in „echte“ Lösungen und in „Suspensionen“ aufzurichten, vielleicht ohne daß die Vertreter dieser Meinung dies immer selbst beabsichtigen. So wendet sich z. B. S. P. Sørensen in ungewöhnlich liebenswürdiger und vorbildlich polemischer Weise gegen die unitarische Auffassung des Berichterstatters und gegen die Bestrebungen, physikalischen Größen wie z. B. dem Dispersitätsgrade eine besonders wichtige Rolle in der Kolloidchemie zuzuweisen (einige Mißverständnisse laufen übrigens diesem Autor dabei unter). Er zeigt in einer Reihe umfangreicher Arbeiten, daß es unter Beobachtung extremer experimenteller Sorgfalt gelingt, ein „Eisulfat“ herzustellen, dessen osmotischer Druck „im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen“ einen konstanten Wert gibt, und sich hierin wie ein gewöhnlicher molekular gelöster Stoff verhält. Zunächst kann man dazu sagen, daß wenigstens der Berichterstatter niemals daran gezweifelt hat, daß ein System von Eiereiweiß, Ammonsulfat und freier Schwefelsäure in ganz bestimmten Verhältnissen und unter ganz bestimmten experimentellen Bedingungen reproduzierbare Werte seiner physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften zeigen wird, namentlich dann, wenn noch dazu die Darstellungsbedingungen so peinlich genau konstant gehalten werden wie bei diesem Forscher. Selbstverständlich gibt es auch in der Kolloidchemie reproduzierbare Werte, erst recht dann, wenn wie im vorliegenden Fall nicht das elektrolytfreie oder -arme Kolloid selbst, sondern ein Kolloid- und Elektrolyt-Gemisch untersucht wird, dessen Dispersitäts- und Hydratationswerte sich unzweifelhaft den molekulardispersen Werten nähern. Der beste Beweis dafür, daß ein Kolloid wie Eiweiß nicht wie ein gewöhnliches molekulardisperses System behandelt werden darf, liegt aber gerade in der Notwendigkeit einer fast beispiellos komplizierten und genauen Versuchstechnik nicht nur zur Erlangung dieser konstanten Werte, sondern schon zur Herstellung des Versuchsmaterials. Der Verfasser kennt die genauesten Messungen osmotischer Drucke molekulardisperser Systeme, diejenigen von H. N. Morse aus persönlicher Anschauung. Gewiß hat auch dieser Forscher seinen Zucker umkristallisiert, analysiert usw. Aber weder er noch irgendein anderer Physikochemiker, der osmotische Drucke gemessen hat, mußte eine solche Unsumme experimenteller Kautelen anwenden, um zu annähernd konstanten Resultaten zu gelangen wie S. P. Sørensen. Warum? Die Notwendigkeit dieser extremen Methode ist nach der Meinung des Berichterstatters einer der allerbesten Beweise dafür, daß kol-

loide Teilchen nicht einfach wie typische Moleküle behandelt werden dürfen und daß seine gelegentliche „Warnung“ — nicht vor der Uebertragung, wie S. P. Sørensen irrtümlich meint, sondern vor der unbeachteten Uebertragung molekularer Gesetzmäßigkeiten auf kolloide Systeme berechtigt ist.

Ein anderer Forscher, der freilich nicht so liebenswürdig wie S. P. Sørensen, sondern mit großem Zorn und nicht recht verständlicher persönlicher Heftigkeit die nicht „klassisch-chemische“ Betrachtungsweise von Kolloidphänomenen bekämpft, ist J. Loeb. Er verteidigt z. B. die wunderliche, dem Berichterstatter unverständliche These, daß man den Einfluß der Elektrolyte auf Kolloide nicht in Gegenwart der Elektrolyte selbst bzw. eines „Überschusses“ derselben untersuchen dürfte. Er betrachtet es als „a serious error — that — the effect of the electrolyte upon the gelatin was always measured in the presence of the electrolyte“ (siehe Osler Anniversary Volumes New York 1919, Vol. II, S. 861 ff.; ferner Journ. Gen. Physiology, Band 1 und 2 usw.) Um z. B. „Gelatinechlorid“ herzustellen, soll man nach diesem Forscher so verfahren, daß man die Gelatine erst in Salzsäure quellen läßt und das gequollene Produkt dann einige Male auswäscht. Was dann übrig bleibt, nennt J. Loeb „Gelatinechlorid“. Beim entsprechenden Behandeln mit Natronlauge entsteht „Natriumgelatinat“. Bedenkt man, daß je nach der Dauer des Auswaschens diese zwei „Gelatinesalze“ unter allen Umständen verschiedene Zusammensetzung haben werden, ja daß man schließlich durch genügend langes Auswaschen, Dialyse usw. ein praktisch elektrolytfreies Kolloid erhalten kann, so versteht man weder den Sinn dieser Methodik, geschweige denn den Zusammenhang mit der „klassischen“ Chemie der festen Proportionen. Auch die Analogie mit dem Aluminiumhydroxyd, auf die J. Loeb großen Wert legt, macht dem Berichterstatter den Loeb'schen Standpunkt nicht klarer. Bekanntlich gibt dieses beim Behandeln mit Salzsäure Aluminiumchlorid, entsprechend dem „Gelatinechlorid“, beim Behandeln mit Natronlauge Natriumaluminat, entsprechend dem Loeb'schen „Natriumgelatinat“. In diesem Falle gehen aber die beiden Verbindungen beim Behandeln des festen Aluminiumhydroxyds mit Säure und Alkali in Lösung d. h. entsprechend der Loeb'schen Vorschrift mit dem Waschwasser weg. Entsprechend dieser Analogie müßten aber auch bei der Gelatine die zwei Salze ausgewaschen werden, und das unveränderte unlösliche Produkt bliebe übrig, nur verunreinigt durch nicht ausgewaschene „Gelatinesalze“. J. Loeb müßte also die Waschwässer und nicht den Rückstand untersuchen. An anderer Stelle (Science 1919, S. 441) bezeichnet J. Loeb die Hofmeister'schen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Ionen auf die Quellung von Gelatine als „another error which permeates the literature of colloidchemistry. Hofmeister's experiments were all made in the presence of an excess of electrolyte, in which the specific effects of different ions can no longer be recognized.“ Der Berichterstatter kann hierauf nur sagen: Daher also die Hofmeister'schen Ionenreihen?! Wie gesagt, dem Berichterstatter ist es nicht gelungen, diese und andere Loeb'sche Beweisführungen der „rein chemischen“ Natur der Elektrolytwirkungen auf Kolloide zu greifen.

Nun legt der Berichterstatter großen Wert darauf, festzustellen, daß er nicht im geringsten daran zweifelt, daß z. B. Säure und Alkali auf Gelatine chemisch ein-

wirken können, namentlich bei höheren Konzentrationen und längeren Versuchszeiten. Wogegen er sich aber sträubt, ist das Verfahren mancher Forscher, solche Kolloidverbindungen unbekümmert um jede Analyse ihrer Zusammensetzung als normale stöchiometrische Verbindungen zu benennen und zu behandeln. So gibt J. Loeb für „Kalziumgelatinat“ die Formel „Ca₂ Gelatine₄“, und zwar auf Grund von Leitfähigkeits- und osmotischen Druck-Messungen. Obgleich er nun aber mit seiner Auswaschmethode in der Lage wäre, die Richtigkeit dieser stöchiometrischen Formel ohne weiteres direkt und analytisch zu prüfen — er erhält ja nach dieser Methode seiner Meinung nach das Gelatinesalz unmittelbar — so findet sich, wie nicht unbegreiflich, keine einzige derartige Analyse in seinen Arbeiten, ebensowenig wie etwa die Angabe des von ihm angenommenen Äquivalentgewichtes der Gelatine. Gegen ein solches Verfahren protestiert der Berichterstatter, und zwar umgekehrt vom Standpunkte der „klassischen“ Chemie der stöchiometrischen Verbindungen aus. Das ist wenigstens keine „klassische“ Denk- und Arbeitsweise in dem Sinne, in dem der Berichterstatter einmal Stöchiometrie gelernt hat. So lange nicht einwandfrei analytische Daten vorliegen — es handelt sich, wohlgemerkt, hier nicht um nur in Lösung auftretende Verbindungen — so lange würde der Berichterstatter nicht wagen, feste ganzzahlige Verbindungsindizes hinzuschreiben. Das ist Selbsttäuschung. Wenn man die Komplexe von Gelatine z. B. mit Säure und Alkali chemisch benennen will, so muß man heute jedenfalls als ehrlicher Wissenschaftler auf das Unbestimmte ihrer Zusammensetzung auch im Namen hinweisen, wie dies von vielen, vorsichtigeren Kolloidforschern ja auch durch die Indices x, y usw. getan worden ist. Um möglichst auch positiv zu dieser Frage beizutragen, möchte der Berichterstatter vorschlagen, vielleicht durch Einfügung der Abkürzung „k“ für „kolloid“ zwischen die zwei Hauptbestandteile der Tatsache Rechnung zu tragen, daß es sich hier um Kolloidverbindungen handelt. Es würde z. B. heißen: „Gelatine-k-chlorid (sprich: Gelatine-kolloid-chlorid) oder „Kalzium-k-gelatinat“ (sprich: Kalzium-kolloid-gelatinat) usw. Bei einer derartigen Benennung würde jeder, der „klassische“ Chemiker im Sinne J. Loeb's sowie der von ihm so verachtete „Kolloidchemiker“ sich zufrieden geben können. Denn daß eine Lösung von „Gelatinechlorid“ in ihrem ganzen Habitus wenigstens ein klein bißchen verschieden ist etwa von einer Kaliumchloridlösung, und daß schließlich ein Hinweis auf diese Verschiedenheiten erlaubt ist, das wird wohl auch J. Loeb zugestehen.

Ein weiterer Forscher, der neuerdings wieder eine kräftige Schwenkung nach der „rein chemischen“ Betrachtungsweise kolloidchemischer Phänomene gemacht hat, ist auch L. Michaelis. Er findet z. B., daß für gewisse Adsorptionerscheinungen weder das Gibbs'sche Prinzip der Oberflächenentspannung, noch das elektrische bzw. elektrochemische Prinzip der entgegengesetzten Ladung zur Erklärung herangezogen werden kann. Wohl aber stellt er fest, daß die Adsorption z. B. gesetzmäßig variiert mit der Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Adsorbenden. Der Schluß dieses Forschers, daß darum in erster Linie „chemische Kräfte“ für die Adsorptionerscheinungen heranzuziehen seien, erscheint dem Berichterstatter etwa ebenso bindend wie der, daß die Verschiedenheiten in der Sedimentation von Stoffen mit verschiedenem spezifischem Gewicht auf chemische Ursachen zurück-

zuführen seien. Denn auch die Dichte ändert sich bekanntlich gesetzmäßig mit der Konstitution. Nun soll beileibe nicht in Abrede gestellt werden, daß auch infolge von chemischen Affinitäten Konzentrationserhöhungen an Oberflächen stattfinden können. Der Berichterstatter ist durchaus der Meinung, daß solche Fälle auftreten. Nur kann er sich nicht damit einverstanden erklären, hier wiederum nur ein einziges Prinzip, nur das chemische Potential in einer Oberfläche für die ganze Gruppe von Adsorptionerscheinungen verantwortlich zu machen. Vielmehr hält er nach wie vor an seinem 1909 aufgestellten allgemeineren Adsorptionsprinzip fest, gemäß dem jedes Potential mechanischer, elektrischer, chemischer, thermischer usw. Art in einer Oberfläche zu Adsorptionerscheinungen führt, falls sein Wert durch eine Konzentrationserhöhung in der Oberfläche verringert werden kann.

Es sind dies einige Beispiele neuerer „rein chemischer“ Betrachtungsweisen, auf die kurz einzugehen, das Studium des vorliegenden Buches Anlaß gibt. Vielleicht wird mancher Leser der Meinung sein, der Berichterstatter verschließe seine Augen der Beleuchtung, welche kolloidchemische Phänomene doch auch von der chemischen Seite aus empfangen könne. Diese Leser sind im Irrtum. Der Berichterstatter möchte auf die Erörterung in Koll.-Zeitschr. 25, 220 verweisen, in der er ausführlich dargelegt hat, daß er die chemische Betrachtungsweise zurzeit als grundsätzlich gleichberechtigt ansieht. Wogegen er protestiert, ist nur die „monistische“ Anschauung, nach der die Analyse der rein chemischen Seite der Probleme ihre Erklärung erschöpfen soll. Auch von dem Ungenügen der rein bzw. ausschließlich physikalischen Betrachtungsweise in der Kolloidchemie ist der Verfasser überzeugt, und zwar mehr als früher.

Vielleicht ist ein Teil dieser Schwierigkeiten zurückzuführen auf ein grundlegendes Mißverständnis in der gewaltigen neueren Entwicklung der Elektronik und ihrer Anwendungen in Physik und Chemie. Bekanntlich wird nunmehr gelehrt, daß Valenzkräfte und z. B. Kohäsionskräfte in einem Kristall von derselben Natur sind. W. Kossel spricht dabei von der „einfachen physikalischen Natur der chemischen Valenzkräfte“. J. Langmuir sagt umgekehrt, auch die Erscheinungen der Oberflächenspannung, der Kristallisation, der Adsorption usw. sind „typisch chemischer“ Natur. Beide Ausdrucksweisen sind — die bewundernswürdigen Forscher mögen den groben Ausdruck verzeihen — logische Unsauberkeiten. Weder gelten für die betreffenden Erscheinungen die Gesetzmäßigkeiten z. B. der gewöhnlichen physikalischen Elektrostatik makroheterogener Systeme, vielmehr die verwickelte Elektrodynamik des bewegten Elektrons (welche, wie M. Born auf der diesjährigen Bunsen-Gesellschaft lächelnd meinte, zuweilen zu glatten Widersprüchen mit der gewöhnlichen Elektrostatik führt), noch sind an diesen Erscheinungen die stöchiometrischen und anderen Gesetzmäßigkeiten typischer chemischer Reaktionen aufzuweisen. Elektronisch, nicht aber „rein“ chemisch oder „rein“ physikalisch ist der Oberbegriff, den wir anscheinend nicht nur für die Grenzerscheinungen im Gebiete der Kolloidchemie, sondern für Physik und Chemie überhaupt erhalten werden. Bis wir aber so weit gelangt sind, bis wir z. B. Adsorption, Koagulation, Quellung, Gelatinierung usw. auch zunächst nur theoretisch in der Sprache und den Begriffen der Elektronik ausdrücken können, bis dahin erscheint dem Berichterstatter die loc. cit. empfohlene dualistische Darstellung solcher

Erscheinungen, in der die physikalische und die chemische Betrachtungsweise einander koordiniert sind, ebenso zweckmäßig wie notwendig.

Die letzten Erörterungen führen wieder zu dem vorliegenden Buch zurück, indem auf S. 8 sich der Satz findet, daß der Verknüpfung der Kolloidchemie mit der Strukturchemie (im bisherigen Sinne des Wortes) „unstreitig die Zukunft gehört“. Auch dieser Ansicht kann sich der Berichterstatter nicht mit Ueberzeugung anschließen. Zur Begründung dieser Abweichung sei die Schilderung einer ihm denkwürdigen Unterredung gestattet, die er mit dem Strukturchemiker der Eiweißkörper, mit Emil Fischer, am 14. Dezember 1913 haben durfte. Der Anlaß hierzu wurde gegeben durch einige Diskussions-Bemerkungen Fischer's über eine sehr interessante Gelbildung eines von ihm dargestellten organischen Stoffes beim Abkühlen seiner Lösung. Als Folge eines Briefwechsels über diese Erscheinungen forderte E. Fischer den Berichterstatter zu einem Besuch im Laboratorium auf, den der Berichterstatter am genannten Tage machte. Nachdem E. Fischer ihm einige dieser merkwürdigen Versuche gezeigt hatte, kam er auf die Eiweißkörper zu sprechen, „die ja auch solche ähnliche Erscheinungen zeigen.“ Bei verhältnismäßig einfach konstituierten Stoffen wie dem vorgeführten, meinte er, daß man ungefähr aus der Konstitution ihr physikalisch-chemisches Verhalten ableiten könnte. Das ginge aber nicht mehr bei den Eiweißkörpern. „Sie können ganz und gar nicht mit Sicherheit voraussagen, ob ein 20-Polypeptid oder ein ähnlicher kompliziert konstituierter Körper sich physikalisch-chemisch wie Eiweiß verhalten wird. Das stimmt mal dazwischen, aber gar nicht immer. Wenn die Dinge so kompliziert werden, dann sind die Konstitutionsbetrachtungen überhaupt nicht mehr so recht ergiebig. Sie werden dann so vieldeutig...“ Nach einer Pause fuhr er fort: „Sie sehen die Eiweißkörper als kolloide Stoffe an?“ Der Unterzeichnete bejahte natürlich. Seine vermutlich mit etwas zu lebhaftem Eifer vorgebrachte Bejahung beantwortete Fischer zunächst mit einem Lächeln, fuhr sich mit seiner durch eine Laboratoriums-Brandnarbe — man muß schon sagen — geschmückten Hand in den Bart und meinte: „Nun, versuchen Sie doch mal von Ihrem Kolloidstandpunkt an diese Fragen heranzugehen. Ich habe im Laufe der Zeit immer größere Moleküle aufgebaut. Die Kolloidchemiker würden wohl, etwa wie Perrin, umgekehrt von ganz groben Teilchen zu Molekülen herabkommen müssen.“

Das Wichtigste dieser Unterredung, bei der der Berichterstatter ja nur die Rolle eines Empfängers, aber eines mit allen Sinnen aufs höchste gespannten Empfängers spielte, — das Wichtigste derselben ist offenbar die Bemerkung Emil Fischer's, daß die „Sicherheit“ und „Ergiebigkeit“ strukturchemischer Betrachtungen bei so hoch komplizierten Stoffen wie den Eiweißkörpern nachzulassen beginnt. Erinnert wurde der Berichterstatter an diese Unterredung lebhaft auch beim Studium der letzten Arbeiten Emil Fischer's über die Synthese der Gerbstoffe. Soweit der Berichterstatter hat feststellen können, weist hier E. Fischer zum ersten Male mit voller Deutlichkeit und wiederholt auf die Rolle typischer kolloidchemischer Faktoren beim Verhalten dieser synthetischen Produkte hin. Er findet z. B. einen Unterschied in der Löslichkeit zwischen synthetischem und natürlichem Produkt. Dies sei nicht verwunderlich, da es sich um kolloide Lösungen handelt. Desgleichen bestehen Unterschiede im Drehungsver-

mögen. „Auch diese Unterschiede hängen höchstwahrscheinlich zusammen mit der kolloiden Natur der wässerigen Lösung, in der Dispersität und Drehungsvermögen durch verhältnismäßig geringe Einflüsse stark geändert werden können.“ (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 827, 1919.) Er erwähnt die Tatsache, daß fast alle in Frage kommenden Substanzen nicht kristallisiert werden können und fährt fort: „Ihnen steht die Forschung anders gegenüber als den einfachen Substanzen, die kristallisieren usw.“

Erinnert wurde der Berichterstatter weiterhin an die Bemerkung E. Fischer's über die „Unsicherheit“ oder „Vieldeutigkeit“ der Konstitutionsbetrachtungen bei solchen Stoffen durch die mehrfachen Differenzen, die im vorliegenden Buche ausgetragen werden zwischen den Ansichten des Verfassers und denjenigen T. B. Robertson's. Auch dieser Forscher hat bekanntlich ebenfalls in scharfsinniger Weise Konstitutionschemie und klassische Elektrochemie zur Erklärung des physikalisch-chemischen Verhaltens der Eiweißkörper herangezogen, und auch dieser Forscher sieht, was besonders wichtig ist, beide Gesichtspunkte ebenfalls als durchaus zureichend an. Nun ist aber jedem bekannt, daß Meinungsverschiedenheiten in wissenschaftlichen Spezialfragen um so leichter und um so mannigfaltiger entstehen können, je unsicherer die Grundvorstellungen sind, von denen ausgegangen wird.

Der Berichterstatter würde sich schämen, einem Forscher von der Bedeutung Wo. Pauli's hier nur seine allgemeine und damit wenig sagende Bewunderung auszusprechen. Er ist zwar keineswegs eine so kriegerische Natur, daß er mit O. J. Bierbaum ausrufen möchte: „Mit meinen Speeren will ich Dich ehren!“ Wohl aber meint er, daß eine Unehrlichkeit, wie sie auch in dem Verschweigen von prinzipiellen Meinungsverschiedenheiten vorliegen würde, seiner und nicht weniger eines Wo. Pauli unwürdig wäre. Und schließlich: „Vielleicht auch hat er recht, wer kann es wissen?“ singt Pfitzner's Palestrina. Auch der Berichterstatter ist ja nur ein Kolloidchemiker unter vielen und wird sich gewiß nicht ein päpstliches Urteil anmaßen. Und schwanken nicht heute die scheinbar sichersten Vorstellungen wie selbst die Grundlagen der Dissoziationstheorie oder wie unsere Vorstellungen von der Verschiedenheit der Kräfte, die wir einerseits für die mechanischen Eigenschaften wie Kohäsion und Spaltbarkeit eines Kristalls, andererseits für die chemische Affinität, sagen wir, zwischen Na⁺ und Cl⁻, bisher verantwortlich machen? Wer kann z. B. die Arbeiten eines W. Kossel, eines M. Born oder einer J. Langmuir wirklich lebendig anders in sich aufnehmen, als bis in die abgelegensten Zellen seines Gehirns dabei erregt zu werden, selbst wenn Zahl und Stärke seiner Proteste die freudige Zustimmung in anderen Punkten überwiegen sollte? In der Tat: „Diese Zeiten sind gewaltig, bringen Herz und Hirn in Not.“ Nur die Erscheinungen, sind sie redlich beschrieben und gemessen, bleiben nach wie vor die sicheren Felsblöcke und Inseln in dem heutigen Sturm theoretischer Springfluten in Physik und Chemie. Und hier, in der Phänomenologie der Kolloiderscheinungen werden sich Verfasser und Berichterstatter ja unter allen Umständen immer wieder und mit freudiger gegenseitiger Zustimmung treffen.

Einer besonderen Empfehlung bedarf vorliegendes Buch nicht. Wo. O.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Herstellung von Emulgierungen für die Papierleimung. Nr. 302 632. 5. 12. 1916. Georg Muth, München (11. 12. 1917). — Bekanntlich emulgieren sich Kumaron- und Indenharze mit anderen Harzen, mit verseifbaren Oelen und Fetten, mit tierischen und pflanzlichen Leimen und ähnlichen Kolloiden. Es wurde gefunden, daß sich die genannten Steinkohlenteerharze des Kumarons und Indens auch mit Braunkohlenteeren u. dgl. Teerprodukten, besonders aber mit Holzteerprodukten leicht emulgieren lassen. Auch Kumaronhartharze sind unter gewissen Bedingungen völlig emulgierbar. Zur Ausführung wird z. B. Holzteer in Natronlauge gelöst, dann das Kumaronharz zugesetzt. Es erfolgt Emulgierung und nach Wasserzusatz eine Milch, welche z. B. zur Papierleimung sehr zweckdienlich ist.

Verfahren zur Herstellung photographischer Emulsionen. Nr. 304 737. 17. 12. 1906. Dr. W. Scheffer, Berlin-Wilmersdorf (5. 4. 1918). — Bei Herstellung photographischer Emulsionen hat sich gezeigt, daß die Niederschlagsteilchen am feinsten werden, wenn die Mischung der beiden verwendeten Lösungen möglichst innig ist, so daß nicht Maxima der Konzentration der einen Lösung mit solchen der anderen Lösung räumlich abwechseln. Man kann zu diesem Zwecke die Lösungen feinerstäubt zusammentreten lassen, aber auch, der Erfindung gemäß, die beiden Lösungen durch eine oder mehrere Dialysatormembrane gehen und sich vereinigen lassen. Der Inhalt der Gefäße wird dabei in Bewegung durch Rührer gesetzt und erwärmt bzw. unter Druck gehalten. Auf diese Weise erhält man photographische Emulsionen mit sehr feinem Korn.

Reifungsverfahren für photographische Halogensilber-Emulsionen. Nr. 313 180. Horst Müller. 22. 8. 1918 (30. 6. 1919). — Höhere Empfindlichkeit der Halogensilber-Gelatine-Emulsion ließ sich bisher nur auf Kosten der Kornfeinheit erzielen. Es ergab sich, daß durch Zusatz von Pepsin-Salzsäurelösung das Steilerwerden der Gradation sich erreichen läßt, und daß außerdem die Empfindlichkeit erhöht, jedoch eine Kornvergrößerung in kaum merklichem Grade bewirkt wird.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 121, 32. D. 337 333. Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. Verfahren zur Herstellung einer kolloidalen Lösung von Graphit in Oel. 20. 9. 17. (7. 6. 20.)
- 30 h, 9. J. 18 753. Dr. Carl Biedermann, Schweina S.-M. Verfahren zur Herstellung einer Quecksilber-Kaseinsalbe oder -Emulsion. 28. 5. 18. (7. 6. 20.)
- 30 i, 3. C. 27 607. Chinoin Fabrik chemisch-pharmazeutischer Produkte A.-G. (Dr. v. Kereszty und Dr. Wolf), Ujpest; Vertr.: Dr. J. Ephraim, Pat.-Anw., Berlin SW 11. Verfahren zur Herstellung eines gelartigen Antiseptikums. 26. 9. 18. Ungarn 16. 5. 18. (7. 6. 20.)
- 12 o, 26. B. 87 506. H. Th. Böhme, A.-G., Chemische Fabrik, u. Dr. Ernst Last, Kaiserplatz 8, Chemnitz. Verfahren zur Herstellung fester Kolloide aus Rohmontanwach; Zus. z. Anm. L. 45 740. 16. 4. 18. (10. 6. 20.)

2. Erteilungen.

- 1 a, 30. 325 706. Dr. Alexander Nathansohn, Dresden, Comeniusstraße 71. Verfahren zur Vorbereitung von Suspensionen für die Aufbereitung; Zus. z. Pat. 323 836. 23. 12. 19. N. 18 425. (28. 6. 20.)
- 12 o, 6. 325 561. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Verfahren zur Herstellung kolloidallöslicher Fluorkalzium-Amylodextrinpräparate; Zus. z. Pat. 323 783. 12. 3. 19. L. 47 881. (28. 6. 20.)

Notizen.

Zusammen mit der Physical Society of London wird die Faraday-Gesellschaft im Oktober ein „Symposium“ abhalten über „Physik und Chemie der Kolloide und ihre Beziehungen zur Industrie“. Unter den vorgesehenen Themata finden sich: Emulsionen und Emulgierung; physikalische Eigenschaften elastischer Gele; Kataphorese und Elektroendosmose; Flockung disperser Systeme; Glas und Pyrosole; nichtwässrige disperse Systeme. — Adresse für weitere Auskunft: Mr. F. S. Spiers, 10 Essex Street, London WC 2.

Berichtigung. In der im Heft 2 dieses Bandes S. 58 erschienenen Veröffentlichung von A. Fodor (Studien über den Zustand der Proteine im Hefeauszug, I) lese in Fig. 1—3, sowie in Tabelle II statt $\lambda - \lambda_{NaOH}$ richtig $\lambda - \lambda_{Na}$. An den Berechnungen verändert sich dadurch nichts.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- H. Wolff: Die Polymerisation der Oele.
- H. Lüers: Die Kolloidprobe im Liquor cerebrospinalis.
- J. Reitschötter: Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen.
- J. Voigt: Zur Frage der Protoplasma-Aktivierung.
- F. Rettig: Elektrische Leitfähigkeit von Gelatinegemischen usw.
- L. Reiner: Zur Theorie des Gerbungsvorganges verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd.
- A. Steigmann: Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfat mit Hydrosulfid bei Thiosulfatüberschuß (I. Teil).
- R. Emslander: Eine oligodynamische Metallwirkung in der Natur.
- E. Hatschek: Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen.
- Die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen.
- Fr. V. v. Hahn: Ueber Farbumschläge bei der Flockung von Sulfidhydrosolen.
- H. Bechhold: Ein Kapillarphänomen.
- F. Sekera: Kolloidchemie und Radiumforschung.
- R. Auerbach: Ueber Polychromie des kolloiden Schwefels.
- R. Haller: Das färbische Verhalten des Kongorubins.
- H. Kleinmann: Ueber ein neues Nephelometer und die Prinzipien nephelometrischer Messungen.
- A. Fodor: Kolloidchemische Grundlagen der Fermentkinetik.
- W. R. Heß: Die innere Reibung gelatinierender Lösungen.
- R. Keller: Die Bestimmung der Kolloidladung. (Bemerkungen zur Arbeit Bethé's.)

- H. v. Zehmen: Quellungserscheinungen an der Fasertonerde.
- R. Doerr: Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper.
- H. Handovsky u. A. Weil: Die Quellung von Kolloidgemischen.
- H. Lüers u. M. Schneider: Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme.
- Zur Messung der Solvation (Quellung) in Kolloiden.
- S. M. Neuschloß: Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung.
- H. Wislicenus: Die Kolloidchemie des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Entstehung.
- F. Kirchhof: Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten.
- E. Fonrobert: Kautschuk im Jahre 1919.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, L.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. Haller und A. Nowak: Versuch einer Theorie der Baumwollfärbungen, I.
- P. Wolski: Ueber optisch leere Flüssigkeiten.
- M. Samec und A. Mayer: Studien über Pflanzenkolloide, X.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Wolfgang Ostwald** in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1mal

Verlag von **THEODOR STEINKOPFF**
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 40.—

Kolloidchemie und Radiumforschung.

Von F. Sekera (Wien).

(Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Der vorliegende Bericht soll den Wechselbeziehungen zwischen Kolloidchemie und Radiochemie gewidmet sein. Die außerordentlichen Arbeitsbedingungen, ja selbst die Natur des Arbeitsmaterials fordern vom Radiochemiker, sich mit kolloidchemischen Anschauungen und Methoden vertraut zu machen. Andererseits entwickelte sich eine Reihe interessanter Aufgaben für den Kolloidchemiker, der in den radioaktiven Stoffen ein für viele Probleme günstiges Arbeitsmaterial vorfindet. Die Verwendung radioaktiver Versuchsobjekte wird immer dann experimentelle Vorteile bringen, wenn es sich um Untersuchungen in extremer Verdünnung handelt. Wenn die empfindlichsten chemisch-analytischen Nachweismethoden versagen, hat der Experimentator in den radioaktiven Meßmethoden am Elektrometer ein sicheres und bequemes Hilfsmittel zur Verfügung, um Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-12} g/Liter noch quantitativ zu fassen.

Die Disposition des vorliegenden Berichts ist derart gehalten, daß gegenwärtig noch offene Fragen besonders betont und geschlossen dargestellt werden.

I. Bildung und Zerstörung kolloider Dispersionen durch Radiumstrahlung.

Die Kolloidbildung durch α -Strahlen wurde bisher nicht untersucht, obwohl gerade dieses Problem am interessantesten wäre, da bei der enormen Energieentwicklung der α -Strahlen Zerstäubungserscheinungen zu erwarten sind. In allen bisherigen Untersuchungen wurden die radioaktiven Präparate in Glasfiolen verwendet, wodurch die α -Strahlung naturgemäß zurück-

gehalten wird. Ueber die Kolloidbildung durch β - und γ -Strahlung hat uns H. Nordenson¹⁾ interessante Versuchs-Ergebnisse mitgeteilt. Metallplatten, die im Kontakt mit einem Dispersionsmittel standen, wurden der Bestrahlung ausgesetzt. Dabei zeigte sich, daß eine direkte Kolloidbildung, etwa durch Zerstäubung, nicht stattfindet. Es handelt sich vielmehr um eine photokatalytische Beeinflussung von chemischen Prozessen, wie sie auch bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht eine Rolle spielt. Bei oxydierbaren Metallen wird die von selbst verlaufende Auflösung durch Oxydation unter Einwirkung der durchdringenden Strahlenarten beschleunigt. Aller Wahrscheinlichkeit dürfte die intermediäre Bildung von H_2O_2 die stärkere Auflösung bewirken. Dieser primären Auflösung folgt sekundär eine Kondensation der „unlöslichen“ Metallverbindungen zu den kolloiden Teilchen. Es entstehen also nicht Metallsole, sondern kolloide Lösungen von Metallverbindungen; nur im Falle Silber wird das Metallsol selbst gebildet, da die durch Oxydation entstandene Verbindung im Lichte reduziert wird. In sämtlichen Fällen aber ist die Kolloidbildung ein sekundärer Vorgang. Die Bestrahlung bewirkt bloß eine Beschleunigung der auch im Dunkeln verlaufenden Oxydationsprozesse.

Ueber die Einwirkung von Radiumstrahlung auf Kolloide liegen mehrere Arbeiten vor, aber auch dabei scheinen die α -Strahlen wenig Berücksichtigung gefunden zu haben, da in der Regel eingekapselte Präparate zur Verwendung

¹⁾ H. Nordenson, Kolloidchem. Beih. 7.

kamen. W. B. Hardy²⁾ ist der einzige, der ein offenes Präparat verwendete, da er an negativen und positiven Globulinsolen zu folgendem Befund gelangte: „These two solutions were exposed to the radiations from radiumbromide and it was found that the electronegative solution of globulin was turned into an opaque jelly in 3 minutes, while the electropositive solution became more mobile and less opalescent.“ Es ist ja zu erwarten gewesen, daß positive Kolloide durch die negativen β -Strahlen, die negativen Kolloide dagegen durch die α -Strahlen ihrer Ladung beraubt und zur Koagulation gebracht werden. Sehr ausführliche Mitteilungen verdanken wir C. Doelter³⁾. In einer großen Reihe von Bestrahlungsversuchen untersuchte dieser Forscher die quantitativen Verhältnisse der Koagulation. Die Bestrahlungen dauerten 6 bis 100 Tage; die Ergebnisse sind in vielen Fällen negativ, aber leider sind die Angaben Doelter's nicht hinreichend, um sie vom kolloidchemischen Standpunkt auszuwerten. Elektrolytkoagulation wird durch Ra-Bestrahlung beschleunigt; vorherige Bestrahlung der Sole macht diese gegenüber Elektrolytzusätzen empfindlicher. Die Schwellenwerte werden herabgedrückt. — Eine in ihrer experimentellen Technik formvollendete Untersuchung über die Einwirkung von Ra-Strahlung auf Kolloide stammt von A. Fernau und Wo. Pauli⁴⁾. Insbesondere die Studien am Ceroxydsol gestatteten einen tiefen Einblick in die Zustandsänderungen des Sols durch die Radiumbestrahlung zu gewinnen. Dadurch, daß in Kontrollversuchen die Bestrahlungseffekte mit den normalen Alterungerscheinungen und Elektrolytfällungen verglichen wurden, war es möglich, die Vorgänge bei der Ra-Bestrahlung auch theoretisch zu deuten. Sowohl Elektrolytzusatz als auch die Ra-Bestrahlung führt zum selben Endzustand: das Sol koaguliert bis zur gallertigen Konsistenz. Im Viskosimeter zeigte sich aber ein für beide Fälle verschiedener zeitlicher Verlauf der Koagulation. Während die Zähigkeit des Sols im Augenblicke des Elektrolytzusatzes momentan sinkt, um sofort wieder steil aufzusteigen, läßt sich bei Ra-Bestrahlung eine durch mehrere Stunden andauernde Depression⁵⁾ der Viskosität

erkennen, an die sich allmählich ein zunehmend steiler werdender Anstieg anschließt. Die Reibungsdepression ist auf die Teilchenentladung zurückzuführen; die Versuche mit unterbrochener Bestrahlung zeigten, daß die Gallertbildung, d. h. der sich an die Depression anschließende Aufstieg der Zähigkeitskurve unabhängig von der Bestrahlung erfolgt. Die Koagulation ist eben ein sekundärer Vorgang, eine Folgeerscheinung der Teilchenentladung. Ist letztere nicht weitgehend genug, was bei kurzer Bestrahlung der Fall sein kann, so ist die Gelbildung reversibel (analog der Koagulation unterhalb des Schwellenwertes). Die noch vorhandenen Solteilchen bewirken dann durch Peptisation die Umkehrung des angebahnten Koagulationsvorganges. — Im allgemeinen überdauern aber die sekundären Veränderungen (Koagulation) die Bestrahlung, was von biologischem Interesse ist, da die fraktionierte Anwendung der Bestrahlung in der medizinischen Praxis allgemein üblich ist.

Es wäre eine dankbare Aufgabe, auch die Quellungserscheinungen und ihre Beeinflussung durch Ra-Strahlen zu untersuchen, um etwa auf diesem Wege jene schädlichen Wirkungen näher kennen zu lernen, die eine andauernde Ra-Bestrahlung auf die organischen Gewebe ausübt.

Besonderes Interesse erwecken die Glasverfärbungen durch Ra-Strahlung. Erst stellt sich Gelbfärbung ein, die langsam rötlich wird und schließlich in Violett übergeht. Ja, in manchen Fällen geht die Verfärbung bis Braunschwarz. Es ist also dieselbe Farbenreihe, wie wir sie etwa an einem Silber- oder Goldsol beobachten können. Eine ultramikroskopische Untersuchung dieser verfärbten Gläser würde gewiß eine dankbare Aufgabe darstellen. Es liegt der Gedanke nahe, daß es sich um Metallausscheidungen handelt. Die ersten Verfärbungsstadien weisen auf Atomhaufen hin, ohne daß kolloide Dimensionen erreicht werden. Die schwarzen Gläser dagegen dürften sicher ein heterogenes Gesichtsfeld im Ultramikroskop erkennen lassen. Eine Projektilwirkung der α -Strahlen kommt bei diesem Phänomen nicht in Betracht, da diese schon durch die dünnsten Glasschichten absorbiert werden; die Verfärbung dagegen ist durchgreifend. Beim Erhitzen der verfärbten Gläser verschwindet unter eigentümlichen Lichteffekten die Färbung; die Metallteilchen gehen scheinbar in die ursprüngliche Verbindung ein, aus der sie durch die Ra-Strahlung abgeschieden wurden.

Auch Quarzgefäße werden durch Ra-Strahlen ganz eigenartig beeinflusst. Man findet das

²⁾ W. B. Hardy, Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 201 (1903).

³⁾ C. Doelter, Das Radium und die Farben (Dresden 1910).

⁴⁾ A. Fernau und Wo. Pauli, Biochem. Zeitschr. 70, 426 (1915); Koll.-Zeitschr. 20, 1 (1917).

⁵⁾ Bei γ -Strahlung währt die Depression der Viskosität ungefähr die fünffache Zeit als bei β -Strahlung.

Quarzglas nach einiger Zeit der Bestrahlung von einer Unmenge kleiner Risse durchzogen. Diese Deformation des kolloidamorphen Quarzglases scheint mir ein Anzeichen einer kristallographischen Orientierung zu sein. Es gilt allgemein, daß Kristallisationsprozesse durch Radiumstrahlung gefördert werden. So erhielt C. Doelter durch Koagulation eines bestrahlten Selenols kristallisiertes Selen, während aus dem nicht bestrahlten Sol nicht kristallisiertes Selen ausfiel.

II. Der kolloide Zustand der radioaktiven Stoffe.

1. Darstellungsmethoden der Radio-kolloide. — Suspensionstheorie. Der Kolloidchemiker kennt zwei Wege, die zur kolloiden Dimension der Materie führen (Dispersions- und Kondensationsmethoden).

Dispersionsmethoden. Es liegt wohl in den Arbeitsbedingungen, wenn Dispersionsmethoden mit einer einzigen Ausnahme in der Radiochemie nicht zur Anwendung gelangen, denn in den seltensten Fällen verfügt der Experimentator über genügende Quantitäten radioaktiver Stoffe, um sie einer Dispergierung zu unterwerfen. Die eben erwähnte Ausnahme bildet das Thorium, das von E. Wedekind und H. Baumhauer⁶⁾ als Metallsol durch Anätzen des Metallpulvers mit verdünnter Essigsäure dargestellt wurde. Man erhält ein relativ beständiges Sol, das durch alkalische Agenzien sehr leicht koaguliert wird. Die genannten Autoren führen diese Empfindlichkeit gegenüber alkalischen Koagulatoren auf die Zerstörung des als Schutzmittels wirksamen Thoriumazetates zurück. In Übereinstimmung damit steht eine auffallende Beständigkeit des Thoriumhydrosols gegenüber verdünnten Mineralsäuren.

Kondensationsmethoden. Eine der gebräuchlichsten und einfachsten Methoden, kolloide Hydroxyde herzustellen, beruht auf Hydrolyse im Dialysator. Sie ist deshalb die einfachste, weil die gesamte Arbeit dem Dialysator überlassen bleibt. Das heterogen gebildete, kolloiddisperse Hydroxyd wird im Dialysator zurückgehalten, während die molekulgelösten Bestandteile entfernt werden. Naturgemäß kann diese Methode nur auf solche Salze beschränkt sein, die zur hydrolytischen Spaltung neigen; es wird also die Stellung der betreffenden Elemente im periodischen System darüber Aufschluß geben können, ob die Hydro-

lyse im Dialysator zum Ziele führt oder nicht. Für eine große Anzahl von Radioelementen sind die Bedingungen für diese Methode der Kolloiddarstellung erfüllt. F. Paneth⁷⁾ hat eine Lösung von Radiobleinitrat untersucht und ihm gelang es auch aus dem chemischen Charakter der Radioelemente, bzw. deren Typuselemente die Versuchsergebnisse der Dialyse vorausszusagen. Eine Lösung von Radiobleinitrat enthält neben gewöhnlichem Blei das in der nämlichen Plejade stehende RaD, ferner das der Bi-Plejade angehörende RaE und schließlich noch Polonium, das einem höheren Homologen des Tellurs („Radiotellur“) entspricht und so mit großer Annäherung den Chemismus des Tellurs wiedergibt. Damit kann die Frage nach dem hydrolytischen Verhalten einer Radiobleinitratlösung an den Nitraten von Blei, Wismut und Tellur beantwortet werden.

Die der Bi-Plejade angehörenden Elemente (z. B. RaE) bilden sehr leicht basische Salze. Schon die neutrale Lösung enthält kolloide Teilchen.

Po-Salze sind analog den Tellursalzen noch leichter hydrolysierbar als die Bi-Salze; die Kolloidbildung ist also eine noch deutlichere als bei letzteren.

Die Glieder der Pb-Plejade, dazu gehören RaD und ThB, werden in neutraler Lösung nicht weitgehend genug hydrolysiert, um kolloide Hydroxyde zu bilden. Erst in ammoniakalischer Lösung tritt Kolloidbildung ein.

Die Plejade des Ra gehört in die Gruppe der Erdalkalimetalle. Dort bewirkt auch Ammoniak keine Ausscheidung von Hydroxyden.

Es genügt also das hydrolytische Verhalten der Typuselemente zu kennen, um von den zugehörigen Plejadegliedern, den Isotopen, das Dialyseergebnis voraussagen zu können.

Durch eine ansehnliche Reihe experimenteller Befunde, die wir später noch zu besprechen haben werden, war der Kolloidcharakter der vorhin genannten radioaktiven Stoffe einwandfrei festgestellt. Um so unerwarteter zeigte sich ein Widerspruch der Tatsachen mit einem der allgemeinsten Grundsätze der Dispersoidchemie. Die erste Bedingung für die Bildung einer heterogenen Phase ist eine namhafte Ueberschreitung der Sättigungskonzentrationen; diese Ueberschreitung muß so weitgehend sein, daß eine Uebersättigung nicht bestehen bleibt.

Wie nun F. Paneth in einer einfachen Ueberschlagsrechnung zeigen konnte, bleiben

⁶⁾ E. Wedekind und H. Baumhauer, Koll.-Zeitschr. 5, 191 (1909).

⁷⁾ F. Paneth, Koll.-Zeitschr. 13, 1, 297 (1913).

die Konzentrationen der Radiosalze, die im Dialysator der Hydrolyse unterworfen wurden, weit hinter jenen Konzentrationen zurück, die zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes der Hydroxyde gefordert werden. Dieses Minus beträgt in einigen Fällen sechs Zehnerpotenzen, und trotzdem können wir die entstehenden Hydrolyseprodukte an ihren kolloiden Eigenschaften einwandfrei erkennen. Wie ist es also möglich, daß weit unterhalb der Sättigungskonzentration die Radioelemente und ihre Verbindungen eine heterogene Phase zu bilden vermögen? Schon F. Soddy⁸⁾ konstatierte, daß sich die Radioelemente oft „definierter“ verhalten, als man nach ihrer Konzentration erwarten sollte. Selbst dann, wenn man berücksichtigt, daß die Löslichkeit durch die Gegenwart anderer Substanzen stark zurückgedrängt werden kann, kommt man mit der Suspensionstheorie der Kolloide in arge Verlegenheit⁹⁾. Bedenkt man ferner, daß die Löslichkeit eines Stoffes eine Funktion seines Dispersitätsgrades ist und gerade im Grenzgebiet kolloider und molekularer Dimensionen sehr rasch zunimmt, so muß man zugeben, daß wir überhaupt keine Anhaltspunkte besitzen, um über die Löslichkeit etwas auszusagen, wenn es sich darum handeln würde, die Suspensionstheorie an den Radiokolloiden zu überprüfen.

R. Zsigmondy¹⁰⁾ wies auf die Möglichkeit hin, daß die Kolloidphänomene, die wir an den Radiokolloiden in so ausdrücklicher Weise beobachten können, auf Verunreinigungen, die vom Gefäßmaterial stammen, zurückzuführen seien. Diese kolloiden Stoffe (SiO_2 , $\text{Al}[\text{OH}]_3$) bilden als kräftiges Adsorptionsmittel die Träger der Radioelemente. Diese Ansicht ist wohl nicht haltbar, da man immer mit solchen unvermeidlichen Verunreinigungen zu rechnen hat, und wenn sie wirklich die vermeintliche Wirkung ausübten, diese Erscheinung eine allgemein bekannte sein müßte. Die Versuche, die H. Lachs¹¹⁾ mit organischen Dispersionsmitteln anstellte, konnten schließlich die Hinfälligkeit von Zsigmondy's Ansicht beweisen. Dem genannten Autor scheint es nun in Anlehnung an Wo. Ostwald¹²⁾ geglückt zu sein, die Sus-

pensionstheorie der Radiokolloide um einen aussichtsreichen Schritt weitergebracht zu haben. Der Lösungsprozeß beruht auf Solvatisierung und ist wahrscheinlich chemischer Natur. Ein Metallatom vermag durch die Solvation oft eine ansehnliche Menge Wasser zu binden, und es liegt nun der Gedanke nahe, daß durch Zusammenlagerung vieler solvatisierter Teilchen die kolloiden Dimensionen erreicht werden. Wo. Ostwald denkt bei den Radiokolloiden an eine besonders starke Solvation, da der elektrische Charakter der Strahlenemission einer Kondensation des Dispersionsmittels um die Metallteilchen nur förderlich sein kann. Für diese Annahme fehlen uns experimentelle Belege. Wir haben wohl in dem bekannten Wilson'schen Versuch zur Sichtbarmachung der α -Strahlen ein ähnliches Phänomen vor uns, aber wir dürfen nicht ohne weiteres einen Vorgang, der sich in einer Dampfatosphäre abspielt, in einer Flüssigkeit für möglich halten. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß die durch die Strahlenemission bedingte Ionisation der Solvationshülle diese durch Kondensation noch weiter vergrößert, aber wir können dieses Moment nicht als das einzig maßgebende ansehen, da sonst die abnorme Solvation auch den leicht löslichen radioaktiven Stoffen eigen sein müßte. H. Lachs scheint doch den gangbarsten Weg gefunden zu haben, wenn er die abnorme Solvation als eine Folge der extremen Verdünnung ansieht. Die Hydrolyse, die im allgemeinen durch Vereinigung der entstehenden Hydroxymoleküle zu kolloiden Teilchen führt, bietet im Falle der radioaktiven Stoffe ein ganz anderes Bild. Es handelt sich gar nicht um einen Kondensationsprozeß; die entstehenden Hydroxymoleküle treten nicht zu Aggregaten zusammen, sondern werden infolge ihrer außerordentlich geringen Konzentration von einer mächtigen Solvationshülle umgeben; erst diese gibt dem Teilchen die kolloiden Dimensionen und die damit verbundenen Eigenschaften. Die Radiokolloide sind also ähnlich den Emulsionskolloiden gebaut. Den Kern bildet ein Molekül, das von einer Flüssigkeitshülle umgeben ist. Für das kolloide ThB-Hydroxyd wurde von F. Paneth¹³⁾ ein „Molekulargewicht“ von 460 bestimmt (siehe Diffusion der Radiokolloide). Die Konstitution der Teilchen kann also nur so gedeutet werden, daß ein einziges Molekül ThB-Hydroxyd ($\text{MG} = 241$) von einer entsprechenden Anzahl von Wassermolekülen um-

⁸⁾ F. Soddy, *The Chemistry of the Radio-Elements* (London 1911).

⁹⁾ Die Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Radioelemente und ihrer Verbindungen ist gleich der Löslichkeit der Typuselemente der entsprechenden Plejade (RaC und RaE besitzen dieselbe Löslichkeit wie Pb; RaB und RaD dieselbe Löslichkeit wie Bi usw.).

¹⁰⁾ R. Zsigmondy, *Koll.-Zeitschr.* **13**, 304 (1913).

¹¹⁾ H. Lachs, *Koll.-Zeitschr.* **21**, 165 (1917).

¹²⁾ Wo. Ostwald, *Koll.-Zeitschr.* **13**, 304 (1913).

¹³⁾ F. Paneth, *Koll.-Zeitschr.* **13**, 301 (1913).

hüllt ist. Der durch die Diffusionsversuche ermittelte Wert von 460 ist sicher um vieles zu klein, da die Flüssigkeitshülle weitgehend deformierbar ist, und dem ganzen Teilchen ein größeres Diffusionsvermögen verleiht, als es einem ebenso großen aber starren Teilchen entsprechen würde.

Wir stehen damit vor einer Erkenntnis, die für die Theorie der extremen Verdünnungen von grundlegender Bedeutung werden kann. Befindet sich ein „unlöslicher“ Stoff in einer extremen Verdünnung, dann ist die Solvation eine derart starke, daß den Molekülen durch die sie umhüllende Solvationsschicht kolloide Eigenschaften aufgeprägt werden.

Von ähnlichen Gesichtspunkten aus gestaltet sich das kolloidchemische Studium des radioaktiven Transmutationsprozesses. Das Ausgangsprodukt bildet die in Wasser gelöste Ra-Emanation, aus der sich durch den Prozeß des Atomzerfalls der Reihe nach $Ra A - Ra B - Ra C$ entwickeln. Diese „unlöslichen“ Stoffe entstehen nun in Konzentrationen (10^{-14} Mol/Lit.), die um noch größere Beträge unter der Sättigungskonzentration liegen, als wir es bei den Radiohydroxyden konstatierten; und trotzdem erkennen wir auch hier deutlich kolloide Eigenschaften, die scheinbar auf das Auftreten einer heterogenen Phase zurückzuführen sind. Auf den ersten Blick meint man einen Kondensationsprozeß vor sich zu haben, aber auch in diesem Fall entsteht keine heterogene Phase, sondern die Bildung einzelner Moleküle unlöslicher Stoffe, die infolge ihrer ganz extremen Verdünnung eine mächtige Solvationshülle tragen und dadurch uns den Kolloidcharakter vortäuschen.

Wir haben es mit Systemen zu tun, die wir in die von Wo. Ostwald und P. P. v. Weimarn geschaffene Systematik der dispersen Systeme nicht einordnen können. Es handelt sich um den eigenartigen Fall „molekulare Lösungen mit kolloiden Eigenschaften“.

Es ist nicht vorauszusehen, ob wir jemals in die Lage kommen werden, diese Theorie der extremen Verdünnungen auch an nicht radioaktiven Stoffen zu überprüfen; vorläufig fehlen uns die hierzu nötigen analytischen Hilfsmittel, die es gestatten, so geringe Konzentrationen noch zu erfassen, wie wir es mit den radioaktiven Meßmethoden leicht durchzuführen imstande sind.

Die unerwartete Diskrepanz der Suspensionstheorie mit den experimentellen Befunden wurde erst lange Zeit, nachdem man, auf zahlreiche Versuche gestützt, die Kolloideigenschaften gewisser radioaktiver Stoffe erkannt hat, durch die vorhin dargestellte Theorie geklärt. Wenn nun in dem vorliegenden Bericht die Theorie der Konstitution vorausgeschickt wurde, so geschieht dies vornehmlich deshalb, um die zahlreichen Versuchsergebnisse von dem neu gewonnenen Gesichtspunkt aus deuten zu können.

2. Ultramikroskopie. Nachdem wir uns in dem vorigen Abschnitt über die Konstitution der Radiokolloide eine wenn auch nur oberflächliche Vorstellung bilden konnten, müssen wir erwarten, daß die Radiokolloide einer ultramikroskopischen Beobachtung nicht zugänglich sind. Der Grund ist der nämliche wie bei den solvatisierten Emulsionen: Die Solvationshülle besitzt dieselben optischen Eigenschaften wie das Dispersionsmittel und läßt sich also auf optischem Wege von diesem nicht unterscheiden.

Das von E. Wedekind und H. Baumhauer hergestellte Thoriumsöl entspricht der Suspensionstheorie; hier handelt es sich wirklich um Metallteilchen von kolloiden Dimensionen, die im Ultramikroskop sichtbar sind.

3. Diffusion. Einer der üblichsten Wege, den Dispersitätsgrad näher kennen zu lernen, ist die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit. Derartige Messungen sind allerdings nur auf das Grenzgebiet kolloider und molekularer Dimensionen beschränkt, da den typischen Kolloiden jedes Diffusionsvermögen fehlt. Aber es existiert noch eine weitere Einschränkung für die Zulässigkeit von Diffusionsmessungen, wenn es sich darum handelt, diese zur Bestimmung des Dispersitätsgrades und „Molekulargewichtes“ heranzuziehen: Suspensioide sind einer solchen Untersuchungsmethode ohne weiteres zugänglich, nicht aber jene dispersen Systeme, bei denen eine Solvationshülle die eigentliche heterogene Phase verdeckt und die infolge ihrer besonderen Eigenschaften nicht geeignet ist, die oben erwähnten Schlüsse zuzulassen. Vor allem ist es die Deformierbarkeit der solvatisierten Teilchen, dann aber auch die Reibung der Solvationshülle im Dispersionsmittel, die ein völlig anderes Bild ergibt als die Untersuchung eines dispersen Systems, dessen Teilchen vollkommen starr und außerdem in unmittelbarer Berührung mit dem Dispersionsmittel (ohne Dazwischenlagerung einer Solvationshülle) sind. — Wir sehen also, daß die Radiokolloide

wie wir sie im Abschnitt I kennen lernten, ganz besonders solche Bedenken anregen, wie sie hier entwickelt wurden.

Die Diffusionsversuche, die G. v. Hevesy¹⁴⁾ an den kolloiden Hydroxyden von Polonium und Thorium-B durchführte, ließen auch ein bedeutendes Diffusionsvermögen dieser Kolloide erkennen, so daß F. Paneth¹⁵⁾ die gewonnenen Diffusionskoeffizienten zu einer Schätzung des „Molekulargewichtes“ heranzog. Für ein Poloniumhydroxydteilchen ergab sich der Wert 1600, für das ThB-Hydroxyd ein solcher von etwa 460. Beide Werte dürfen mit Berücksichtigung der oben erklärten Gesichtspunkte nur als rohe Schätzungswerte aufgefaßt werden; auf jeden Fall sind sie infolge der Deformierbarkeit der Solvationshülle, und nur die gibt den Teilchen die kolloide Dimension, viel zu klein. Nichtsdestoweniger bedeuten diese Werte eine wertvolle Stütze für die Konstitutionstheorie der Radiokolloide. Wenn für das kolloide ThB-Hydroxyd ein „Molekulargewicht“ 460 gefunden wurde, so steht damit fest, daß es sich hier nicht um ein Hydroxydteilchen von kolloiden Dimensionen handeln kann, da ein solches ein nach mehreren Tausenden zählendes „Molekulargewicht“ haben müßte. Der gefundene Wert 460 deutet aber mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß ein einziges Molekül von ThB-Hydroxyd als Kern von einer großen Anzahl von Wassermolekülen umhüllt ist. Die Zahl der an der Solvationshülle beteiligten Wassermoleküle läßt sich auf diesem Wege naturgemäß nicht feststellen, da eben die Solvationshülle infolge ihrer Deformierbarkeit einen viel zu kleinen Diffusionskoeffizienten ergibt.

4. Die elektrische Ladung der Radiokolloide. Handelt es sich darum, die Kolloidnatur irgendeines Materials festzustellen, so wird das Studium der elektrischen Eigenschaften den gangbarsten Weg darstellen. Elektrophoretische Untersuchungen, gepaart mit Versuchen über die Elektrolytwirkung, führen am sichersten zu einer Entscheidung dieser Frage. Tatsächlich liegen über die Radiokolloide mehrere solcher Untersuchungen vor, die unstreitbar für die Kolloidnatur dieser Stoffe sprechen, wenn sie auch in mancher Hinsicht ungewohnte Verhältnisse aufdeckten. Eben darum ist es von besonderem Interesse, dieses Kapitel vom Standpunkt der neuen Konstitutionstheorie der Radiokolloide zu besprechen.

F. Paneth untersuchte die durch Hydrolyse der Radiosalze gewonnenen kolloiden Hydroxyde von Polonium, Radium-B, Radium und Thorium-X und gelangte zu folgenden Resultaten: Polonium wandert in saurer Lösung fast ausschließlich zur Kathode (als Ion), in alkalischer Lösung fast ausschließlich zur Anode (als kolloides Hydroxyd). Thorium-B verhält sich analog, nur wandert in alkalischer Lösung ein größerer Bruchteil als Ion zur Kathode, als im Falle Polonium. Radium und Thorium-X wandern sowohl in saurer als auch in basischer Lösung zur Kathode. Diese Ergebnisse finden wir in bester Uebereinstimmung mit der hydrolytischen Spaltbarkeit der Radiosalze, sie machen uns aber mit einer Sonderstellung der erwähnten Radiokolloide bekannt. Kolloide Hydroxyde sind in der Regel positiv elektrisch geladen; die Versuche an den kolloiden Radiohydroxyden beweisen nun das Gegenteil, sie wandern zur Anode und sind also negativ elektrisch geladen. Solange man die Radiokolloide für Suspensionskolloide hielt, war diese Sonderstellung ein großes Rätsel. Die Erklärung der negativen Ladung bleibt der Zukunft vorbehalten; sicher aber ist die Sonderstellung durch die eigenartige Konstitution der Teilchen bedingt.

Ein zweites Problem erschloß sich durch die Arbeiten von F. Godlewski¹⁶⁾, die den Folgeprodukten der Ra-Emanation gewidmet waren. Das aus einer Lösung von Ra-Em entstehende „Sol“ von RaA, RaB und RaC unterwarf der genannte Forscher der Elektrophorese und untersuchte nachher die beiden Elektroden auf ihre Aktivität. Godlewski gelangte an Hand der Abklingungskurve, die er von jeder Elektrode erhielt, zu folgendem Befund: RaA wird an der Anode niedergeschlagen, RaB an der Kathode, RaC dagegen an beiden Elektroden. RaC würde demnach gleichzeitig positive und negative Kolloide bilden. Diese Zwitterbildung war wieder etwas Neues und hängt sicher mit der außergewöhnlichen Konstitution der Radiokolloide zusammen. H. Lachs¹⁷⁾ untersuchte nach dieser Richtung mehrere Organosole der A-, B- und C-Produkte und fand überall eine ähnliche Zwitterbildung. In Aethyläther und Malonsäureäthylester bildet RaA negative Teilchen, während RaB und RaC zwitterig auftreten. In Alkohol ist RaA positiv geladen, RaB und RaC wieder sowohl positiv als negativ. In Benzol treten alle drei Produkte als positive und negative Kolloide neben-

¹⁴⁾ G. v. Hevesy, Physik. Zeitschr. 14, 49 (1913) und Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 115 (1918).

¹⁵⁾ F. Paneth, Koll.-Zeitschr. 13, 301 (1913).

¹⁶⁾ F. Godlewski, Koll.-Zeitschr. 14, 229 (1914).

¹⁷⁾ H. Lachs, Koll.-Zeitschr. 21, 165 (1917).

einander auf, doch scheint es, daß RaA zum großen Teil überhaupt keine Ladung trägt. Diese Sonderheiten und weiter die Beobachtung, daß beim Durchgang des Stromes durch ein Alkoholsol bei niederen Spannungen die Anode aktiver ist, bei höheren die Kathode (d. h. also, daß die Teilchen ihre Wanderungsrichtung bei höheren Spannungen ändern), sprechen dafür, daß die Konstitution der Teilchen unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes gewisse Änderungen erfährt. Die Zwitterbildung scheint eine Folge dieser Einwirkungen zu sein. Auf jeden Fall wird der Ladungssinn der Solvateilchen durch die Natur des Lösungsmittels bestimmt; auf welche Weise dies geschieht, ist unbekannt.

Abgesehen von diesen Sonderheiten verhalten sich die Radiokolloide im elektrischen Potentialgefälle ebenso wie die Suspensionskolloide. Mit seltener Leichtigkeit gelingt eine Umladung durch Säure- oder Alkalizusatz, ebenso durch entgegengesetzte geladene andere Kolloide, so daß kein Zweifel über die Kolloidnatur bestehen konnte und die Diskrepanz mit der Suspensionstheorie lange Zeit unverständlich war.

Das einzige Suspensionskolloid aus der Reihe der Radiokolloide, das von Wedekind und Baumhauer hergestellte Thoriummetallsol, ist positiv elektrisch geladen. Die Darstellungsmethode des Anätzens von Metallpulver mit Essigsäure ließ ja im voraus eine positive Ladung erwarten.

5. Die Strahlungsintensität als Funktion des Dispersitätsgrades. E. Wedekind und H. Baumhauer¹⁸⁾ verglichen die Aktivität des von ihnen hergestellten Thoriumhydrosols mit der des grobdispersen Metalles und fanden das Sol etwa fünfmal aktiver als letzteres. Dieser überaus interessante Befund läßt sich sehr einfach deuten; je mehr strahlende Atome an der Oberfläche sind, um so größer ist die Quantität ungebremster Strahlen. Merkwürdig ist aber folgendes. Man sollte das Maximum der Radioaktivität im molekulardispersen Zustand erwarten; die Untersuchung eines Thoriumhydrosols im Vergleich mit einer Thoriumnitratlösung ergab, daß das Sol relativ aktiver ist als die molekulare Lösung. Die Strahlungsintensität scheint also, bevor wir das Grenzgebiet kolloider und molekularer Dispersität überschreiten, ein Maximum zu erreichen, ebenso wie die katalytische Wirksamkeit eine Maximums-

eigenschaft ist und auf ein Abklingen der Adsorptionswirkung hindeutet, sobald sich die Teilchen molekularen Dimensionen nähern. Referent gedenkt in absehbarer Zeit auf derartige Phänomene im Grenzgebiet kolloider und molekularer Dimensionen zurückzukommen.

III. Adsorptionsprobleme in der Radiochemie.

1. Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. Sowohl die analytische als auch die präparative Chemie bedient sich der Fällungsreaktionen. Vorwiegend sind es Ionenreaktionen, deren Endprodukt eine schwerlösliche Verbindung des entsprechenden Elementes darstellt. Es handelt sich darum, genügend hohe Konzentrationen der reagierenden Ionen in Reaktion zu führen, um das Löslichkeitsprodukt des gewünschten Stoffes zu erreichen. Dieser Bedingung kann ja im allgemeinen sehr leicht entsprochen werden; der Radiochemiker dagegen ist nur selten in der Lage, über derartige Quantitäten seines Materials zu verfügen, um tatsächlich Niederschläge zu erhalten. Die Konzentrationen, mit denen er zu arbeiten hat, sind vielfach um mehrere Zehnerpotenzen zu klein, um das Löslichkeitsprodukt des Endstoffes zu erreichen, so daß die allgemein üblichen Fällungsreaktionen für die Radiochemie nur selten Anwendung finden könnten, wenn nicht eine Erscheinung zu Hilfe kommen würde, die sonst vom Analytiker recht unangenehm empfunden wird; das sogenannte „Mitreißen“. Die Teilchen eines entstehenden Niederschlages adsorbieren die noch in Lösung befindlichen Stoffe und schließen diese, während sie sich zu größeren Niederschlagsteilchen zusammenballen, ein. Diese Erscheinung benützt nun der Radiochemiker zum Ausfällen seiner außerordentlich verdünnten Radioelemente. Es genügt, in der nämlichen Lösung eine Fällungsreaktion, z. B. BaSO_4 , auszuführen, um durch die entstehenden BaSO_4 -Teilchen die vorhandenen Radioelemente mitzureißen und sie so im Niederschlag zu konzentrieren. In der Regel ist ja diese Konzentrierung das Endziel einer solchen Operation. Der Mechanismus dieses Vorganges war nun Gegenstand mehrerer Untersuchungen¹⁹⁾, die im folgenden gemeinsam besprochen werden sollen.

¹⁸⁾ E. Wedekind und H. Baumhauer, Koll.-Zeitschr. 5, 191 (1909).

¹⁹⁾ Fajans und Beer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 46, 3486 (1913). Fajans und Richter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 709 (1915). F. Paneth, Physik. Zeitschrift 15, 924 (1915). Horowitz und F. Paneth, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumf. 63.

Adsorptionsvorgänge, und mit solchen haben wir es hier zu tun, sind in der Regel dualistischer Natur; die Adsorption ist eine einfache Konzentrationsverschiebung an der Grenzfläche der dispersen Phase, vorwiegend ist es eine Anreicherung. Dieser können nun verschiedene Sekundärprozesse folgen. Während für den Adsorptionsvorgang chemische Verwandtschaftsverhältnisse von Adsorbens und Adsorbendum oft gar keine Rolle spielen, sind solche mitunter für die Folgeerscheinungen der Adsorption von Bedeutung. Nun schließt die Radiochemie ein besonderes Kapitel der chemischen Verwandtschaftslehre in sich, nämlich das der Isotopie. Der Fall, wo Adsorbens und Adsorbendum im isotopen Verhältnis stehen, beansprucht also besonderes Interesse, da durch den Vorgang der Adsorption zwei Stoffe aneinandergelagert werden, die praktisch ident sind. Mit den uns heute zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln würde es nicht gelingen, das an der Oberfläche angereicherte Adsorbendum vom Adsorbens zu unterscheiden oder gar zu trennen. — Die Identität der beiden Phasen bedingt nun eine eigenartige Folgeerscheinung der Adsorption. Als Beispiel diene der von Fajans und Richter untersuchte Fall; in einer ThB-Lösung wird ein PbSO_4 -Niederschlag erzeugt, um das ThB zu adsorbieren und auf den Niederschlag zu konzentrieren. Betrachten wir ein einzelnes PbSO_4 -Teilchen näher, so können wir über dessen Struktur folgendes aussagen. Die Laueschen Röntgenbilder der Kristalle, die uns deren Gitterstruktur auf die photographische Platte projizieren, zeigen eine gesetzmäßige räumliche Verteilung der Kationen und Anionen. Die positiven und negativen Bestandteile werden im Kristall durch Valenzkräfte zusammengehalten, und zwar derart, daß ein Kation nicht nur mit einem Anion, sondern mit allen benachbarten Anionen im Kristall durch Partialvalenzen verbunden ist. Ebenso wird jedes Anion von allen ihm benachbarten Kationen festgehalten. Die Valenzkräfte, die im isolierten Molekül zu Hauptvalenzen vereinigt sind, werden, sobald mehrere Moleküle zusammentreten und sich kristallographisch orientieren, geteilt²⁰⁾. Solche Valenzkräfte ragen auch aus der Kristalloberfläche hinaus und besorgen das Wachsen des Kristalles derart, daß die negativen Valenzen durch Kationen und die positiven Valenzen durch Anionen abgesättigt werden. Gleichzeitig verlassen aber auch Kationen und Anionen die Kristalloberfläche und hinterlassen Lücken, aus

denen freie negative und positive Valenzkräfte heraustreten, die ihrerseits wieder Kationen und Anionen aus der Lösung herausziehen. Dieser Lösungsvorgang erreicht schließlich einen Zustand des Gleichgewichtes, in dem gleichzeitig ebensoviele Ionen die Kristalloberfläche verlassen, als sich dort niederlassen. — Nun ist in unserer Lösung noch ein ThB-Salz gelöst; infolge der Adsorption befindet sich das ThB vornehmlich an der Oberfläche der PbSO_4 -Teilchen, wo sich der eben geschilderte Lösungsprozeß abspielt. Geht nun an einer Stelle der Oberfläche ein Bleiion in Lösung, so werden aus der entstandenen Lücke negative Valenzkräfte herausragen, die bestrebt sind, irgendein Kation aus der Lösung in das Kristallgitter zu ziehen. Da nun neben Pb-Ionen noch ThB-Ionen in der Lösung vorhanden sind, werden auf diese Weise die an der Oberfläche entstehenden Lücken im Kristallgitter von beiden Ionen ausgefüllt. Die Einlagerung von ThB in das Kristallgitter wird um so leichter eintreten, je geringer die rücklösende Kraft der Verbindung des Radioelementes mit der negativen Gruppe des adsorbierenden Teilchens ist. Mit dieser Anschauung stehen die experimentellen Befunde im besten Einklang. Wurde das Blei als Sulfid, Karbonat oder Sulfat gefällt (Löslichkeit ca. 0,05 Millimol/Liter), so war die Mitfällung von ThB nahezu vollkommen. Die weniger schwer löslichen Halogenverbindungen des Bleies bewirken bloß eine partielle Ausfällung des ThB, während das leicht lösliche Bleinitrat überhaupt nichts von seinem Lösungspartner mitreißt.

Auf den ersten Anblick würde man in diesem Vorgang kaum eine Adsorption vermuten, denn der Prozeß, der das ThB in das Kristallgitter des PbSO_4 einführt, ist lediglich ein kinetischer Atomaustausch an der Oberfläche und ist im Mechanismus des Lösungsprozesses begründet. Und doch ist hier eine Adsorption das primäre. Abgesehen von den typischen Adsorptionskurven, die man erhalten hat, wäre bei der außerordentlichen Verdünnung des Adsorbendums ein quantitatives Mitreißen durch den Niederschlag nicht möglich, wenn nicht die Adsorption dafür sorgen würde, daß die gesamte Menge des Radioelementes sich an die Oberfläche des Adsorbens begibt, wo es sekundär in das Raumgitter aufgenommen wird. Die Adsorption ist damit irreversibel geworden.

Ist nun einmal das Adsorbendum in das Raumgitter des Adsorbens aufgenommen, so kommt es darauf an, ob dadurch eine Störung der Kristallstruktur bedingt ist oder nicht.

²⁰⁾ Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 20, 521 (1914).

Isotope²¹⁾ und isomorphe Körper bedingen eine solche Störung nicht; der Kristall wächst ungehindert weiter und schließt dabei das Adsorbendum in sein Raumgitter ein (feste Lösung). Die Ausfällung von ThB durch einen Pb-Niederschlag stellt einen solchen Fall dar. Anders verhält sich die Sache, wenn das Adsorbendum mit dem Adsorbens in keiner kristallographisch verwandten Beziehung steht. (Beispielsweise bei der Adsorption von ThB durch einen AgCl-Niederschlag.) Das regulär kristallisierende AgCl vermag ThB, dessen Chlorid analog dem Bleichlorid rhombisch kristallisiert, nicht in das Raumgitter dauernd aufzunehmen. An der Oberfläche werden wohl die Lücken im Kristallgitter auch von ThB ausgefüllt, aber dieser Fremdkörper stört das Gittersystem, so daß ein Wachsen des Kristalles unmöglich gemacht wird.

Die Ausfällung der Radioelemente durch andere Niederschläge ist demnach ein Adsorptionsprozeß, bei dem sekundär eine feste Lösung des Adsorbendums im Adsorbens entsteht, wenn beide zueinander isomorph sind. Dieses Problem ist naturgemäß ein allgemeines, der Fall, wo Adsorbens und Adsorbendum Isotope sind, hat nur Anlaß dazu gegeben, über den Mechanismus solcher Adsorptionsprozesse und ihrer Folgeerscheinungen näher nachzudenken.

In den meisten Fällen aber ist die Konzentration des radioaktiven Adsorbendums so gering, daß die Begünstigung durch Isomorphie gar nicht in Anspruch genommen wird. Die geringen Mengen des Radioelementes können von jedem Adsorbens aufgenommen werden, da die Oberfläche genug Platz bietet und nicht erst durch die Bildung einer festen Lösung ein Reservoir geschaffen werden muß, das das Adsorptionsgleichgewicht so lange verschiebt, bis die Lösung vollständig ausgesaugt ist.

Soviel über den Mechanismus der radiochemischen Fällungsreaktionen. Ueber die Anwendung dieser Operationen wurde bereits gesagt, daß vornehmlich die Konzentrierung eines Radioelementes auf das kleine Volumen eines Niederschlages angestrebt wird. Nicht immer erreicht man durch eine einzige Fällungsreaktion eine genügende Anreicherung, so daß man „fraktionierte Fällungen“ durchführen muß²²⁾.

²¹⁾ In den Begriff der Isotopie ist der der Isomorphie naturgemäß eingeschlossen. Als hinreichende Bedingung für die Einordnung eines Fremdkörpers in ein Kristallgitter ist die Isomorphie anzusehen.

²²⁾ Ebler und Fellner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 1 (1912).

In der Lösung des Radiosalzes wird ein Niederschlag (z. B. Kieselsäure) erzeugt, der das Radioelement mitreißt. Der Niederschlag wird hierauf gelöst, neuerdings gefällt und so fortgefahren, bis die radioaktive Substanz genügend angereichert ist.

Von besonderem Interesse ist es, daß auch in der Natur solche Fällungsreaktionen eine Rolle spielen. Quellwässer sind nicht selten radioaktiv; sie enthalten minimale Mengen radioaktiver Stoffe, insbesondere Emanation und deren Folgeprodukte gelöst. Die Quellsedimente und auch die Leitungsröhren sind nun immer aktiver als das Quellwasser selbst. Diese Anreicherung ist ebenfalls auf das Mitreißen der in Lösung befindlichen Radioelemente durch suspendierte Stoffe zurückzuführen. Auch hier wäre ja eine selbständige Niederschlagsbildung infolge der extremen Verdünnung ausgeschlossen.

2. Das Problem der Austauschadsorption. Auch das Problem der Austauschadsorption wurde an radioaktiven Stoffen studiert. A. Ritzel²³⁾ gelangte zu dem Befund, daß die starke Adsorption von UX₁ an Blutkohle durch geringe Mengen eines Thoriumsalzes aufgehoben wird und meinte dieses Phänomen auf das isotope Verhältnis von UX₁ und Th zurückführen zu können. Das Th sollte demnach das isotope UX₁ an der Kohleoberfläche ersetzen. Tatsächlich aber spielt die Isotopie zumindest nicht die führende Rolle, denn H. Freundlich, W. Neumann und H. Kaempfer²⁴⁾ konnten denselben Effekt auch mit Zirkonsalzen, ja sogar mit Benzoesäure und Strychninnitrat beobachten; andererseits wird auch das Cu-Ion durch Thorium von der Adsorptionsfläche verdrängt. Der Prozeß der Austauschadsorption ist eben nichts anderes als die Verdrängung eines Adsorbendums durch ein anderes, das die in der Grenzfläche herrschenden Energiepotentiale weiter herabmindert, als das vorhandene Adsorbendum es tut. Auf keinen Fall aber ist die Erscheinung der Austauschadsorption geeignet, Schlüsse auf die Vertretbarkeit chemischer Elemente zu ziehen und die Theorie der Isotopen zu überprüfen, wie es von den drei vorhin genannten Autoren unternommen wurde.

3. Kapillaranalyse radioaktiver Stoffe. Wird Filterpapier in eine kolloide Lösung getaucht, so wird es negativ elektrisch aufgeladen,

²³⁾ A. Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 747 (1909).

²⁴⁾ H. Freundlich, W. Neumann und H. Kaempfer, Physik. Zeitschr. 15, 537 (1915).

d. h. es verhält sich wie eine Kathode: positive Kolloide werden ihrer Ladung beraubt und ausgefällt, während negative Teilchen mit dem Dispersionsmittel, den kapillaren Saugkräften folgend, emporsteigen. Auf diese einfache Art des „Kapillarisieren“ gelingt es, positive und negative Kolloide voneinander zu trennen. In ähnlicher Weise werden positive Kolloide beim Filtrieren gefällt und am Filter zurückbehalten, während negative Sole ungehindert hindurchgehen. Für den Radiochemiker bietet die Kapillaranalyse zwei Vorteile. Erstens gestattet sie eine einfache Trennung positiver und negativer Radiokolloide, zweitens aber eine bequeme Art der Konzentrierung radioaktiver Stoffe. Durch Einäschern des Filterpapiers wird das darauf befindliche radioaktive Produkt auf das kleine Volumen der Asche konzentriert. Godlewski²⁵⁾ war es zuerst aufgefallen, daß bei der Filtration einer Emanationslösung, die die Folgeprodukte (RaA, RaB und RaC) enthält, das Filter außerordentlich aktiv blieb und die von diesem Filter erhaltene Abklingungskurve ganz jener entsprach, die er bei seinen elektrophoretischen Untersuchungen von der Kathode erhielt, wenn er eine Emanationslösung elektrolysierte. Die positiven Produkte, das sind RaB und RaC, sammeln sich am negativen elektrischen Filter an, so wie dies an der Kathode geschieht. — Die von F. Schönbein und F. Goppelsroeder eingeführte Filterstreifenmethode führte zu einem ähnlichen Ergebnis. In der Eintauchzone wird RaB und RaC zurückgehalten, während RaA und der negative Anteil von RaC emporgesaugt wird. RaA steigt allerdings nur wenig hoch, da es sich sehr rasch in das positive RaB umwandelt, das ausgefällt wird. Auf diese Weise konnte also RaC bequem isoliert und durch Einäschern des Filterstreifens konzentriert werden.

4. Konzentrierung der kolloiden Radioelemente durch Fällung mit

²⁵⁾ F. Godlewski, Koll.-Zeitschr. 14, 229 (1914).

anderen Kolloiden. Noch einfacher als durch „Kapillarisieren“ gestaltet sich die Konzentrierung der Radiokolloide dann, wenn man sie mit anderen Kolloiden ausfällt. Positive Kolloide werden durch Zusatz eines negativen, und negative Kolloide durch Zusatz eines positiven Kolloids entladen und ausgefällt. So konnten mit kolloidem Gold oder Platin die negativen Bestandteile, mit kolloidem Arsentrisulfid die positiven Bestandteile eines RaA-, RaB-, RaC-Sols ausgefällt werden. Der große technische Vorteil einer solchen Operation liegt darin, an ganz minimalen Mengen eines fremden Stoffes eine außerordentlich starke Aktivität anzuhäufen. Auch diese Ergebnisse verdanken wir F. Godlewski.

IV. Kolloidchemie der Leuchtfarben. (Leuchtkraft und Dispersitätsgrad.)

Dieses Problem ist gegenwärtig kaum untersucht, hat aber zweifellos eine nicht zu unterschätzende Bedeutung. Es sei nur auf die Arbeit von Baar²⁶⁾ hingewiesen, der das durch die Ra-Strahlung hervorgerufene Leuchten des Zinksulfidschirmes studierte. Bekanntlich wird die Sidotblende im Laufe der Zeit durch die Bestrahlung zerstört. Diese Zerstörung geht nun um so langsamer vor sich, je feiner kristallin das auf dem Schirm aufgetragene Pulver ist. Auch die Leuchtkraft ist eine Funktion des Dispersitätsgrades, da naturgemäß nur das Leuchten der Oberfläche wahrgenommen wird. Doch erreicht die Leuchtkraft bei einem gewissen Verteilungsgrad des Zinksulfids ein Maximum; ist nämlich das Pulver gar zu fein, dann bedingt die dichte Zusammenlagerung der Teilchen ein zu großes Hindernis für die Strahlen und die Leuchtkraft läßt nach in dem Maße, als der Schirm undurchlässiger wird.

Wien, Juli 1920. Technische Hochschule.

²⁶⁾ Baar, Zeitschr. f. angew. Chem. 31, 588 (1918).

Die innere Reibung gelatinierender Lösungen.

Von W. R. Hess.

(Eingegangen am 25. Mai 1920.)

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Zürich. Vorsteher: Prof. W. R. Hess.)

Die vorliegende Arbeit soll einen Ueberblick geben über den Inhalt einiger Publikationen zu dem im Titel niedergelegten Thema. Die hier referierten Untersuchungen hatten ihren Ausgang von der Ausarbeitung einer Methode zur

Bestimmung der Viskosität des Blutes im Jahre 1906¹⁾ genommen. Bei der Einführung der-

¹⁾ W. R. Hess, Viskosität des Blutes und Herzarbeit (Vierteljahrsschr. d. Zürich. Nat. Gesellsch. 1906).

selben in die Praxis zeigte sich eine Diskrepanz der Resultate gegenüber denjenigen mit dem von Determann 1907 angegebenen Blutviskosimeter feststellbaren Werten. Das eigentümliche war dabei die Erscheinung, daß beide Apparate auf dieselbe Testflüssigkeit — destilliertes Wasser — geeicht, in der Kontrolle an andern Flüssigkeiten, z. B. Glycerin-Wassermischung, gut übereinstimmten. So mußte also die Ursache für die Differenzen bei Blut in den Eigenschaften des Mediums selbst vermutet werden; damit war die Anregung zu systematischen Untersuchungen vorerst über das Verhalten der Viskosität des Blutes, dann auch gewisser anderer mehrphasiger Systeme unter verschiedenen Bedingungen gegeben.

Die Mitteilung der Resultate erfolgte mit Rücksicht auf das zu weckende Interesse an der Blutviskosimetrie ausschließlich in medizinischen Zeitschriften^{2) 3) 4) 5)}, so daß es wohl gerechtfertigt ist, an dieser Stelle im Zusammenhang über die auch den physikalischen Chemiker interessierenden Beobachtungen zu referieren.

Seit Abschluß meiner eigenen Untersuchungen wurde das Thema von Rothlin^{6) 7)} aufgenommen und weiter verfolgt. Diese Untersuchungen, ebenfalls in unserm Institut zur Durchführung gelangt, sind hier mit berücksichtigt. In Anbetracht dessen, daß sich als Schlußfolgerung aus den zu referierenden Beobachtungen bestimmte methodische Vorschriften für die Viskosimetrie kolloider Lösungen ergeben, sei eine Beschreibung der benützten Methode vorausgeschickt.

Methodik.

Bei allen unsern Untersuchungen wurde mit dem von mir angegebenen Viskosimeter ge-

²⁾ W. R. Hess, Reibungswiderstand des Blutes und Poiseuille'sches Gesetz (Zeitschr. f. klin. Mediz. 71, Heft 5 u. 6).

³⁾ W. R. Hess, Der Einfluß des Druckes auf den Koeffizienten der Blutviskosität (Berlin. Klin. Wochenschr. 1913, Nr. 5).

⁴⁾ W. R. Hess, Der Strömungswiderstand des Blutes gegenüber kleinen Druckwerken (Arch. f. [Anat. u.] Physiologie 1912, 197).

⁵⁾ W. R. Hess, Gehorcht das Blut dem allgemeinen Strömungsgesetz der Flüssigkeiten (Arch. f. d. ges. Physiologie 62, 187, 1915).

⁶⁾ E. Rothlin, Ueber die Viskositätsbestimmung bei organischen Kolloiden (Biochem. Zeitschr. 98, 34, 1919).

⁷⁾ E. Rothlin, Kritische Studien über die physikalischen Bedingungen bei der Messung der inneren Reibung des Blutes und dessen Komponenten (Zeitschr. f. klin. Mediz. 1920, 233).

arbeitet und zwar mit dem sogenannten Laboratoriumsmodell, welches gestattet, auf eine bestimmte Versuchstemperatur zwischen 0 und 50° einzustellen. Das Skelett des Apparates ist durch Fig. 1 und nachstehende Erklärung erläutert.

Prinzip des Apparates: Von einem dreischenkligen Rohr aus werden durch eine Glaskapillare hindurch in ein graduiertes Röhrchen die zu untersuchende Flüssigkeit, gleichzeitig durch eine zweite, parallel gelagerte Kapillare in ein zweites graduiertes Röhrchen Wasser angesogen. Da die treibende Kraft von demselben Rohr ausgehend auf beide Flüssigkeiten gleich stark und während derselben Dauer wirkt, so ist bei den gegebenen Dimensionen der Kapillaren das Verhältnis der Durchflußvolumina beider Flüssigkeiten ausschließlich abhängig von dem Verhältnis ihrer Viskositätswerte. Es besteht die Proportion.

$$\frac{\text{Durchflußvolum des Wassers}}{\text{Durchflußvolum des Blutes}} = \frac{\text{Viskosität des Blutes}}{\text{Viskosität des Wassers}}$$

Läßt man die ansaugende Kraft gerade so lange wirken, bis das Durchflußvolumen des Blutes = 1 ist, so ist nach der angeführten Proportion in jenem Zeitpunkt das Durchflußvolum des Wassers ein Maß für das Verhältnis Viskosität der geprüften Flüssigkeit : Viskosität des Wassers, d. i. das Maß für die relative Viskosität der untersuchten Lösung. An dem Stand des Wassermeniskus kann deshalb der gesuchte Viskositätswert direkt abgelesen werden.

Beschreibung des Apparates: Mit einer Skalenplatte sind die zwei Meßröhrchen M_1 und M_2 verbunden, welche einerseits durch das Rohr T unter sich und durch Vermittlung des Schlauches S mit dem Gummiballon Gb in Verbindung stehen; andererseits sind an dieselben je eine Kapillare K_1 und K_2 angeschlossen. Diese letzteren münden in R_1 und R_2 , Glasröhrchen vom Kaliber der erstgenannten M_1 und M_2 . Durch den Hahn H ist die Möglichkeit gegeben, die Kommunikation des Meßröhrchens M_1 mit dem T-Rohr und dadurch auch mit dem Gummiballon aufzuheben. Zwischen Schlauch S und Gummiballon ist das Ventilrohr V eingeschaltet, dessen Inneres mit der Außenluft durch die Oeffnung O kommuniziert.

Die Kapillaren, aus welchen der Apparat zusammengesetzt ist, durchlaufen, wie Abb. 2 zeigt, ein an beiden Enden abgedichtetes weites Glasrohr, den sogenannten Wassermantel (WM), welcher im Versuch mit Wasser von der gewünschten Temperatur gefüllt wird. Der Trich-

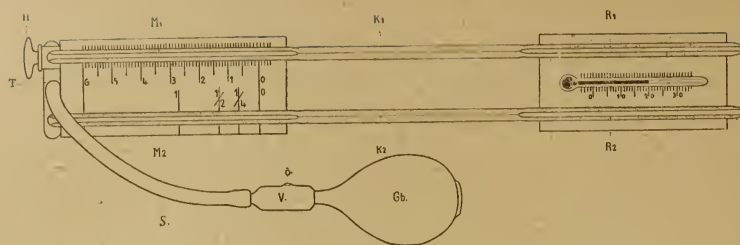


Fig. 1

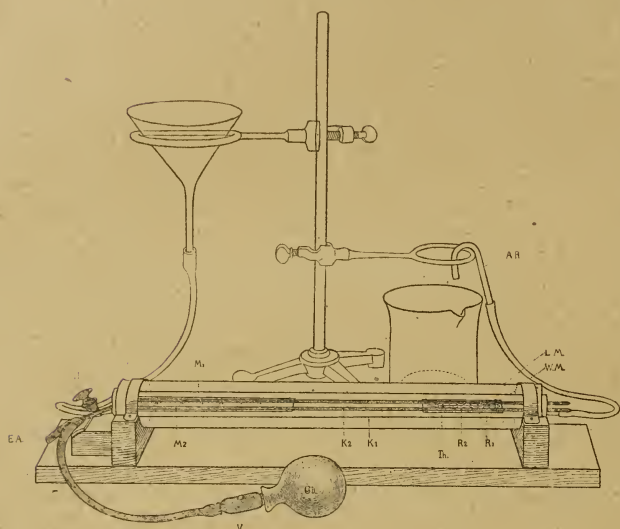


Fig. 2

ter dient dabei als Einguß, das Abflußrohr AR als Ueberlauf, wenn der Wassermantel gefüllt ist. Zur Erleichterung eines Konstanthaltens der Innentemperatur ist der Wassermantel von einer durch ein zweites Glasrohr LM abgeschlossenen Lufthülle umgeben. Das Ganze liegt auf einem Holzlager. Das Stativ für Trichter und Abflußrohr ergänzt die Vorrichtung zur Einstellung der gewünschten Versuchstemperatur. Die Apparatur wird vervollständigt durch Einzelbestandteile, wie ein kleines Gebläse zur Trocknung der Kapillaren und Glaspipetten zur Heranbringung der Versuchsflüssigkeit und des destillierten Wassers an die Mündungen der Apparatenröhrchen. Die Graduierung der Skala hängt davon ab, für welche Flüssigkeit der Apparat gebraucht werden soll. In der üblichen Ausführung ist der Höchstwert der Skala = 6. Saugt man die zu untersuchende Flüssigkeit nur bis zur Marke $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{4}$, so fallen Viskositätswerte bis zu 12 bzw. 24 in den Bereich der Meßbarkeit. Für niedriger visköse Flüssigkeiten kann die Ablesungsgenauigkeit dadurch erhöht werden, daß man sie bis zur Marke

2 ansaugt, also die Einheitsstrecke verdoppelt. Der an der Wasserskala abgelesene Wert ist dann natürlich durch 2 zu dividieren⁸⁾.

Der Apparat wird am besten derart plaziert, daß das Licht seitlich von rechts einfällt; es stören so keine Reflexe. Der Hahn muß auf der linken Seite sein. Die Schläuche, welche mit dem Innern

des Wassermantels kommunizieren, erhalten einen Glattrichter bzw. das abgobogene Ausflußröhrchen angesteckt, Trichter wie Abflußrohr kommen ans Stativ, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist. Zum Anfüllen des Wassermantels gießt man das Wasser mit der gewünschten Versuchstemperatur in den Trichter, so lange, bis nach Füllung des Viskosimeters der Ueberschuß aus dem Abflußröhrchen in eine untergestellte Schale überfließt. Im Wassermantel wird eine Luftblase zurückbleiben; sie dient uns mit Vorteil als Indikator zur Horizontallagerung des Apparates und gestattet auch durch abwechselndes Heben und Senken des einen Endes des Apparates ein gutes Durchmischen des Inhaltes des W. rmantels. Weicht die Temperatur, bei welcher man die Viskositätsbestimmung vornehmen will, erheblich von der

Temperatur des Untersuchungsraumes ab, so wird sich trotz der schützenden Lufthülle nach einiger Zeit eine Abkühlung bzw. eine Erwärmung im Viskosimeter bemerkbar machen. Durch Zugießen von entsprechend kälterem oder wärmerem Wasser in den Trichter und nachfolgendem Mischen durch abwechselndes Heben des einen und andern Endes des Apparates wird die Abweichung korrigiert. Neben diesem Modus besteht aber auch die Möglichkeit, die Temperatur durch Dauerspeisung des Wassermantels aus einem Thermostaten konstant zu erhalten. Die sich im Innern des Glasmantels ansetzenden Luftbläschen können durch Vorbeistreichenlassen der als Libelle dienenden Luftblase entfernt werden. Will man ihr Auftreten ganz vermeiden, so verwendet man zur Füllung des Wassermantels ausgekochtes Wasser.

Nach Bedienung der Wärmeverrichtung bringe man mittelst einer der beigegebenen Pipetten destilliertes Wasser in den dem Untersucher abgekehrten Kapillarschenkel. Ein leichtes Ansaugen mittelst des Ballons wird das Ueber-

⁸⁾ Der Apparat ist erhältlich bei der Firma E. F. Büchi, opt.-mechan. Werkstätte, Bern.

treten des Wassers aus der Pipette in das Reservoirröhrchen R_1 (Fig. 1) veranlassen, sofern dessen vorstehende Spitze in die Flüssigkeit der Pipette richtig eintaucht. Die Saugwirkung des Ballons kommt so zustande, daß man ihn zuerst preßt, dann mittelst eines Fingers die Oeffnung O des angeschlossenen Ventilstückes V verschließt, um hierauf die Pressung wieder los zu lassen. Der Ballon strebt dabei nach Entfaltung, wodurch er ansaugend wirkt.

Die Füllung der Reservoirröhrchen muß aus einer einzigen zusammenhängenden Flüssigkeitssäule (ohne Luftblasen) bestehen. Nach Entfernen der Pipette von der Spitze wird das Wasser noch soweit eingesogen, daß es anfängt, durch die lange Reibungskapillare hindurch in das Meßröhrchen M_1 überzutreten. Man unterbricht das Saugen und stellt den Hahn quer, sobald der linksseitige Meniskus der Wassersäule den Nullpunkt der Skala erreicht hat. In analoger Weise wird sodann der dem Untersucher zugekehrte Schenkel mit der zu prüfenden Flüssigkeit beschickt und auch hier der Meniskus auf den Nullpunkt der Skala eingestellt. Ist dies erreicht, so wird der quer gestellte Hahn wieder geöffnet, so daß das von neuem einsetzende Saugen des Ballons sowohl auf die zu untersuchende Flüssigkeit als auch auf das als Testflüssigkeit dienende destillierte Wasser wirkt. Man bricht ab, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit die Marke 1 erreicht hat. Am Stand des Wassermeniskus lesen wir den gesuchten Viskositätswert ab, am Thermometer die für die Untersuchung maßgebende Temperatur. Sollte die untersuchte Probe eine höhere Viskosität aufweisen, als dem höchsten Skalenwert entspricht, so saugen wir, wie bereits erwähnt, bis zur Marke $1\frac{1}{2}$ an. Der an der Wasserskala abgelesene Wert ist dann nur die Hälfte des wirklichen. Wir multiplizieren ihn also mit 2. Haben wir hingegen eine Flüssigkeit mit sehr niedrigem Viskositätswert zur Untersuchung, so lassen wir dessen Meniskus zweckmäßigerweise bis zur Marke 2 vorschreiten. Der an der Wasserskala abgelesene Wert muß durch 2 dividiert werden, um zum gesuchten Wert zu führen. Diese Einbeziehung der zweiten Einheitsstrecke der Skala verschafft uns eine Verminderung der Ablesungsfehler.

Nach vollzogener Ablesung drängen wir den Inhalt beider Meßröhrchen durch Pressung des Ballons wieder zurück. Sehen wir den Wassermeniskus auf O zurück gekehrt, so stellen wir den Hahn H wieder quer. Sodann kann die Untersuchungsflüssigkeit durch Druck vollständig

entleert werden, während das destillierte Wasser für weitere Untersuchungen im Apparat zurückbleibt. Der frischen Verwendung des Apparates muß eine sofortige Reinigung des die zu untersuchende Flüssigkeit aufnehmenden Schenkels vorangehen, wenn es sich nicht um eine Doppelbestimmung am gleichen Untersuchungsobjekt handelt. Die Reinigung wird so durchgeführt, daß man zwei- bis dreimal nacheinander Ammoniak konz. bis über die Marke 2 einsaugt und wieder entleert, wobei natürlich die gleiche Flüssigkeit nur einmal zu verwenden ist. Man wiederholt die Prozedur mit Alkohol abs. und mit Aether. Zum Schlusse wird der Schlauch des dem Apparat beigegebenen Gebläses über die Spitze des Reservoirröhrchens gestülpt und der Aether durch Luftstrom verjagt. Steht eine Wasserstrahlpumpe zur Verfügung, so gestaltet sich die Reinigung und Trocknung dadurch sehr einfach, daß man den Saugschlauch an den Entleerungsansatz (EA) anschließt unter gleichzeitigem Abklemmen des Ballonschlauches. Man kann nun direkt hintereinander Ammoniak, Alkohol, Aether und Luftstrom durch die Kapillaren hindurchpassieren und sich nach der Wasserstrahlpumpe hin entleeren lassen.

Für den Fall, daß Serienuntersuchungen an verschiedenen Lösungen desselben Stoffes durchgeführt werden, kann man von dem beschriebenen Reinigungsmodus Umgang nehmen. Rascher und ebenso zweckdienlich ist hier das dreimalige Vorspülen mit derjenigen Probe, welche hernach zur Untersuchung kommen soll.

Den Schluß der Untersuchung macht die Entleerung des Wassermantels unter Neigen des Apparates nach links. Ein dauerndes Verweilen des Wassers im Mantel könnte event. die Skala schädigen. Aus demselben Grunde sollen Temperaturen über $40-50^\circ$ im allgemeinen nicht zur Anwendung kommen. Selbstverständlich darf nur ganz reines Wasser in den Mantel gelangen, da Verunreinigungen nicht so leicht wieder entfernt werden können.

In allen hier nicht besonders erwähnten Gebrauchsregeln, deren Beobachtung im Interesse der Vermeidung von Störungen und Fehlern ist, besteht volle Uebereinstimmung mit den Vorschriften, welche für das „klinische Modell“⁹⁾ gegeben sind, so daß es genügen möge, wenn hier darauf verwiesen ist.

Die Genauigkeit des Apparates entspricht einer Fehlerbreite von weniger als ein Prozent. Wesentlich ist die Möglichkeit, je nach Bedarf

⁹⁾ Vereinfachtes Blutviskosimeter; vgl. Münchn. Med. Wochenschr. 1907, Nr. 32.

mit höherem oder niederem Drucke zu arbeiten durch Anwendung verschieden starker Saugballons. Wenn es darauf ankommt, die Druckbedingungen feiner abstufend zu variieren, so geschieht dies durch Kombination mit einer besonderen Vorrichtung, wie ich sie a. a. O.¹⁰⁾ beschrieben habe. Die analoge Versuchsanordnung verwandte auch Rothlin¹¹⁾. Für unser spezielles Thema, das Studium des Einflusses, welcher der bei der Transpiration verwendete Druck auf das Resultat der Viskositätsmessung ausübt, ist die genannte Ergänzung selbstverständlich notwendig.

Resultate.

Die Resultate, welche an Blut erhalten worden sind, interessieren hier wenig. Immerhin sei eine Versuchsserie angeführt, indem diese Flüssigkeit in ihrer Eigenschaft als Suspension auch für den Kolloidchemiker Anknüpfungspunkte bietet, wie wir dies letzthin in dieser Zeitschrift diskutierten.

Tabelle I.

Viskositätsmessungen an Blut unter Anwendung eines wechselnden Transpirationsdruckes.

Druckangabe in cm Hg. Temperatur 21°.

Transpirationsdruck	65,0	42,4	28,0	17,6	10,6	5,6
Viskosität . . .	6,84	6,84	6,84	6,90	7,14	7,64

Ein Vergleich der Viskositätswerte, wie sie an ein und derselben Blutprobe bei Anwendung

¹⁰⁾ W. R. Hess, Arch. f. [Anat. u.] Physiologie 1912, 198.

¹¹⁾ E. Rothlin, Biochem. Zeitschr. 98, 34 (1919).

eines höheren oder niederen Druckes gemessen worden sind, zeigt erhebliche Differenzen. Die Werte von den Untersuchungen im starken Druckgefälle sind die kleineren. Es tritt dies mit unbedingter Konsequenz auf, so oft man auch untersucht. Wir finden dies durch Rothmann¹²⁾ und Rothlin¹³⁾ bestätigt.

Außerordentlich markant treffen wir die eben beschriebene Erscheinung nun auch bei Gelatinelösung. Ich zitiere eine Versuchsserie aus der unter ⁵⁾ erwähnten Arbeit.

Tabelle II.

Gelatinelösung 5 Stunden alt; Versuchstemperatur 21° C.

Druckdifferenz (cm Hg)	62,4	56,6	40,4	26,6	12,0
Viskosität	8,84	8,88	10,6	12,92	19,0

Je nach der Höhe des Transpirationsdruckes messen wir als „Viskosität“ einen höheren oder niederen Wert, während doch die Werte nach den Erfahrungen an anderen Flüssigkeiten übereinstimmen sollten; denn gemäß den Untersuchungsbedingungen und Kontrollversuchen mit Wasser oder Glycerin-Wassermischung befinden wir uns mit Sicherheit im Gebiete der gleitenden Strömung.

Mit dem Auftreten der eben beschriebenen Beobachtung bei Gelatinelösung hat es aber seine Besonderheiten: Es ist an bestimmte Bedingungen gebunden. Wenn wir nämlich als Untersuchungsobjekt eine frisch hergestellte Gelatinelösung, die eben von der Auflösungs-

¹²⁾ M. Rothmann, Ist das Poiseuille'sche Gesetz für Suspensionen gültig (Arch. f. ges. Physiologie 155, 318, 1914).

¹³⁾ E. Rothlin, loc. cit.

Tabelle III bis IIIc.

Viskositätsmessungen an Gelatinelösung verschiedenen Alters.

Tabelle III		Tabelle IIIa		Tabelle IIIb		Tabelle IIIc	
Viskositäts-widerstand	Druck in cm Hg	Viskositäts-widerstand	Druck in cm Hg	Viskositäts-widerstand	Druck in cm Hg	Viskositäts-widerstand	Druck in cm Hg
1,94	1,25	2,93	1,1	4,85	1,15	8,3	1,2
1,74	61,85	2,18	61,3	2,6	61,6	3,35	68,8
1,77	35,6	2,27	41,8	2,84	39,5	3,43	58,0
1,83	20,5	2,48	19,9	3,21	20,2	3,8	40,85
1,88	5,8	2,68	7,0	3,77	8,0	4,1	29,25
1,93	1,55	2,85	2,8	4,09	4,8	4,59	18,3
		2,98	1,15	4,58	2,2	5,18	10,35
				4,99	1,2	6,0	5,2
						7,2	2,35
						8,0	1,05
15 Minuten nach der Lösung	Versuchstemp. 15°	Dieselbe Gelatine 1 Std. später	Versuchstemp. 15,5°	Dieselbe Gelatine 3 Std. n. d. erst. Vers.-Serie	Versuchstemp. 15,5°	Dieselbe Gelatine 5 Std. n. d. ersten Versuchsserie	Versuchstemp. 15,5°

temperatur auf 20° abgekühlt worden ist, wählen, so liefern die Messungen bei hohem und niedrigem Druckgefälle übereinstimmende Werte. Wiederholen wir die Untersuchungen nach einigem Zuwarten, z. B. einer Stunde, so finden wir fürs erste die Viskosität erhöht gegenüber der ersten Messung. Diese Erscheinung ist durch die Untersuchung von P. v. Schröder, S. J. Levites, W. Biltz u. a. bekannt und diskutiert¹⁴⁾. Mit diesem Anwachsen der inneren Reibung tritt nun auch die Diskrepanz der Werte, die unter verschiedenen Druckbedingungen gemessen worden sind, auf. Sie wird um so größer, je weiter wir uns zeitlich von der Herstellung der Lösung entfernen und je konzentrierter die Gelatinelösung ist. In übersichtlicher Weise wird dies durch Tabelle III illustriert, welche der Arbeit Rothlin's¹⁵⁾ entstammt.

In Fig. 3 sind die Zahlenserien graphisch dargestellt.

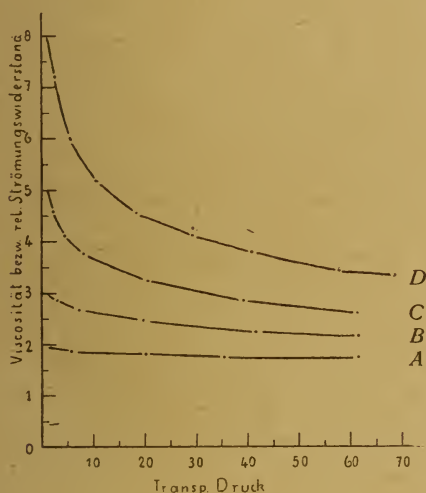


Fig. 3

Abhängigkeit der „Viskosität“ einer dreiprozentigen Gelatinelösung vom Transpirationsdruck gemessen bei verschiedenem Alter der Lösung.

Als Abszisse ist der Druck aufgetragen, unter welchem der Durchfluß stattgefunden hat. Die gemessenen „Viskositätswerte“ figurieren als Ordinate. Kurve A bezieht sich auf zweiprozentige Gelatinelösung bei 15,5° Versuchstemperatur, 15 Minuten nach Herstellung der Lösung untersucht, Kurven B, C und D

¹⁴⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1911).

¹⁵⁾ E. Rothlin, loc. cit. unter Fußnote 6. (Vgl. gen. Publ. S. 57 u. 58).

auf dieselbe Lösung 1, 3 und 5 Stunden später (als Versuchsserie A). Die zugehörigen Daten finden sich in der Originalmitteilung in Tabellen zusammengefaßt.

Bei zweiprozentiger Lösung endigt die zeitliche Fortsetzung der Serienuntersuchung unter den beobachteten Versuchsbedingungen mit der eintretenden Gelatinierung. Aber auch Gelatinelösungen, deren Konzentration so niedrig gewählt ist, daß es bei der angewendeten Versuchstemperatur in keiner Zeit zum Gelatinieren kommt, erweisen sich als vom Transpirationsdruck abhängig.

Wie bei Gelatine ergeben auch Untersuchungen an Stärke in diesem Punkte ein analoges Verhalten, indem nämlich die als Viskosität gemessenen Werte je nach den Druckbedingungen verschieden ausfallen. Rothlin hat diese meine Erfahrung durch seine Untersuchungen an Stärke ebenfalls bestätigt und ergänzt.

Eine seiner auf Stärkelösung sich beziehende Tabelle lautet:

Tabelle IV.

Fünfprozentige Stärkelösung.

Unlösliches Produkt. Versuchstemperatur 13°. 15 Minuten nach erfolgter Lösung untersucht.

Viskosität	4,95	5,19	5,4	5,7	6,12	6,41	6,63	4,99
Druck								
in cm Hg	68,5	58,8	36,80	19,65	7,7	4,1	1,7	68,1

In sehr viel geringerem Maße unterliegt dem Einfluß des Druckgefälles die lösliche Stärke (Kahlbaum), wie aus den Rothlin'schen Daten hervorgeht. Einer alkalischen Kaseinlösung fehlt nach meiner eigenen Erfahrung und nach derjenigen Rothlin's die Druckabhängigkeit im Bereiche der Messungsfehler der Apparatur vollständig, wenigstens bei Transpirationsdruckwerten zwischen 32,4 und 3,4 cm Hg an einer zweiprozentigen Lösung untersucht. Dasselbe fand Rothlin bei Gelatinelösung, die 10 Stunden lang im Rückflußkühler erhitzt worden war. Zur Illustrierung diene Tabelle V.

Tabelle V.

Zweiprozentige Gelatinelösung.

10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, Versuchstemperatur 19°.

Viskosität	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
Druck								
in cm Hg	38,8	28,25	18,2	10,25	4,4	2,2	1,0	38,5

Weiter geht aus den Untersuchungen Rothlin's hervor, daß eine Lösung von Eierklar sich

in ziemlich hohem Maße druckabhängig erweist, so daß eine Probe im Druckgefälle von 26 cm Hg einen Wert von 2,76 angibt, bei 0,6 cm Hg dagegen von 4,9. Das Eiweiß war vorher zu Schaum geschlagen, hernach 10 Stunden stehen gelassen und dann durch Watte filtriert worden. Bei einer einprozentigen wässerigen Seiflösung ist die Diskrepanz noch ausgesprochenener mit 1,85 bei 70,30 cm Hg Transpirationsdruck gemessen und 7,00 bei 1,10 cm Hg. Lösungen von Dextrin und Gummiarabikum ändern ihre Werte ebenfalls mit dem Druck aber selbst in hoher Konzentration nur geringfügig.

Von Determann¹⁶⁾ war seiner Zeit, was Blut anbetrifft, die Diskrepanz als Folge von Versuchsfehlern angesehen worden. Die niedrigen Werte bei hohem Druckgefälle wurden als unrichtig gedeutet, indem mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ein wachsender Betrag der Stromarbeit in Wirbelbildung verzehrt würde, nämlich in dem als Testflüssigkeit dienenden destillierten Wasser.

Dadurch würden die am Blut beobachteten Werte zu klein gemessen. Die Determann'sche Auffassung ist fraglos schon deshalb unrichtig, weil sonst bei allen Flüssigkeiten mit ähnlicher Viskosität die Diskrepanz in übereinstimmender Weise in Erscheinung treten müßte. Statt dessen treffen wir, wie eben gehört, bei verschiedenen der untersuchten Lösungen eine volle Übereinstimmung zwischen den bei hohem und bei niederem Drucke erhaltenen Daten. Ich erwähne hier noch speziell die Untersuchungen an Glycerin-Wassermischung, welche von mir zum Zweck der Kontrolle durchgeführt worden sind. Um jeden Zweifel zu beheben, daß die Ursache für die Diskrepanz nirgends anders als in dem Medium, das sie zeigt, gesucht werden kann, habe ich die Versuche derart modifiziert, daß als Kriterium der Druckabhängigkeit des innern Widerstandes nicht die Ablesung am Wassermeniskus, sondern das Produkt von Zeit mal Druck diene. Die Rolle des als Vergleichsflüssigkeit dienenden Wassers war damit eliminiert. Ich reproduziere die Daten einer Versuchsserie, die aus zwei früher publizierten tabellarischen Zusammenstellungen extrahiert sind¹⁷⁾.

Das Ergebnis ist die Feststellung, daß als Produkt von Transpirationsdruck und Durchflußzeit, welches im Bereich der gleitenden Strömung

Tabelle VI.

Gelatinelösung 2 Proz.

P=Druck in cm Hg

T=Durchflußzeit für das konstante Durchflußvolumen. V=10,0.

P×T=Produkt aus Druck mal Zeit auf die Einheit des Stromvolumens berechnet.

P	T	V	P×T
6,75	294,0	10,0	20
13,4	135,0	10,0	16
19,4	88,0	10,0	17
26,7	59,0	10,0	16
38,4	40,6	10,0	16
50,3	29,5	10,0	15
61,2	23,8	10,0	15
74,3	19,1	10,0	14
93,0	14,8	10,0	14
122,5	10,8	10,0	13
2,0	1230,0	10,0	25
-2,0	1255,0	10,0	25

(entsprechend dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz) konstant bleiben sollte, um so höhere Daten errechnet werden, je niedriger das Druckgefälle. Auch diese Versuchsanordnung ist von Rothlin mit vollständig übereinstimmendem Resultat wiederholt worden. Charakteristisch und sehr wesentlich ist dabei die Tatsache, daß die Druckabhängigkeit in hohen Drucklagen weniger prägnant ist und sich bei zunehmendem Drucke schließlich vollständig verliert. Es ist dies wichtig, einmal, weil damit einer Erklärung der Diskrepanz durch das Auftreten von Turbulenzerscheinungen der Boden entzogen ist, sodann deshalb, weil diejenigen Druckbedingungen gekennzeichnet werden, unter welchen man auch bei druckabhängigen Lösungen zu vergleichbaren Versuchsergebnissen gelangt.

Bevor wir nun versuchen, den eben referierten Beobachtungen unsere Deutung zu geben, sei darauf hingewiesen, daß von einigen andern Autoren Untersuchungsergebnisse bekannt gegeben worden sind, welche zu den unsrigen zweifellos Beziehung haben. Es gilt dies in gewisser Hinsicht für die Befunde von A. du Pré, Demning und Watson¹⁸⁾ nämlich insofern, als in ihren auf Blut sich beziehenden Daten die Ungültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes unter gewissen Bedingungen festgelegt ist. Die Bedingungen wurden aber von den genannten Autoren nicht richtig erkannt, indem

¹⁶⁾ H. Determann, Zeitschr. f. klin. Mediz. 73, Heft 3 u. 4; Deutsch. med. Wochenschr. 1911, Nr. 25.

¹⁷⁾ Zitiert unter Fußnote 4.

¹⁸⁾ A. du Pré, Demning u. Watson, The viscosity of the blood (Proceedings of the roy. soc. of London [B], 78, 1906).

sie für die Anwendbarkeit des Poiseuille'schen Gesetzes auf Blut die Lichtweite der Transpirationskapillare als maßgebend erachteten. Sie postulierten ein Mindestmaß von 3 mm Lichtweite. Es fällt nicht schwer, zu zeigen, daß in geeignetem Druckbereich noch mit 0,1 mm Lichtweite der Kapillaren für Blut Proportionalität zwischen Druck und Durchflußzeit erzielt werden kann.

1913 hat Hatschek¹⁹⁾ über Versuche berichtet, bei welchen er die Abhängigkeit der Viskosität einer einprozentigen Gelatinelösung und einer zweiprozentigen Stärkelösung von der Schergeschwindigkeit prüfte. Die Resultate stehen, wenigstens was die Gelatinelösung anbetrifft, in voller Uebereinstimmung mit unsern bereits 1910 bekannt gegebenen, hier zum Teil referierten Beobachtungen, die Hatschek offenbar unbekannt geblieben waren. Die Uebereinstimmung ist um so wertvoller, als Hatschek mit einer von der Transpirationsmethode grundsätzlich verschiedenen Apparatur arbeitete, nämlich mit dem Viskosimeter von Couette in von Hatschek modifizierter Form. Neben der Feststellung der Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit schließt Hatschek aus theoretischen Gründen, daß oberhalb eines gewissen Gefälles die genannte Abhängigkeit nicht mehr bestehe, d. h. die Viskosität eine wirkliche Konstante werde, wie dies zwei seiner Kurven für Gelatinelösung mit niedriger Viskosität dartun.

Hatschek spricht ferner die Vermutung aus, daß für Transpirationsviskosimeter dieser Grenzwert weit überschritten sei. Indessen war, als er dies schrieb, die Brücke von seinen Beobachtungen zu den Resultaten der Transpirationsmethode bereits geschlagen gewesen und darüber hinaus auch die Stabilisierung des Viskositätswertes bei Zunahme des Druckgefälles für hochvisköse Lösungen experimentell erwiesen.

Die Deutung der Resultate.

Den Schlüssel zur Erklärung der diskutierten Erscheinung gab mir die Beobachtung einer wohl nicht unbekannten Erscheinung, welche ich gelegentlich an einer verdünnten Stärkelösung machte. Wir lassen Stärkelösung z. B. von 1,5 Proz., welche in einer Schale in kreisende Bewegung versetzt worden ist, spontan zu Ruhe übergehen. Wenn der Ruhezustand unter steter Verringerung der Rotationsgeschwindigkeit eben erreicht zu sein scheint, sehen wir,

daß von neuem Bewegung in die Flüssigkeit kommt, nun in entgegengesetzter Richtung. Mit erst wachsender, dann wieder abnehmender Geschwindigkeit sucht die Lösung eine neue Ruhelage auf, in der sie aber auch nicht entgültig verharret. Erst nach mehrfachem Hin- und Herpendeln kommt es zum entgültigen Stillstand. Dieses Einpendeln fehlt bei einer Glycerin-Wassermischung von entsprechender Viskosität; der erste Stillstand ist hier gleich der definitive. Ich verweise auf eine Illustration dieses gegensätzlichen Verhaltens²⁰⁾. Die Glycerin-Wassermischung läßt, wie oben erwähnt, auch keine Abhängigkeit der Viskosität vom Druckgefälle erkennen. Hingegen verhält sich Blut, dessen Viskosität — wie wir gehört — im Bereiche kleiner Druckgefälle inkonstant ist, prinzipiell analog der Stärkelösung. Dieses Pendeln der Flüssigkeit um die entgültige Ruhelage kann nicht anders als durch elastische Kräfte bedingt, gedeutet werden, die im betreffenden Medium als Ausdruck vorhandener Strukturierung auftreten. Die Kräfte sind nicht so groß, daß sie der Schwerkraft entgegen, der Masse eine bestimmte Eigenform bzw. den Charakter einer Gallerte zu verleihen vermöchten. Beim bloßen Zusehen imponiert das Medium als Flüssigkeit. Gleichwohl tritt die Verschiebungselastizität bei jeder Deformation als Gegenkraft wirksam auf, sich dem eigentlichen Reibungswiderstand superponierend. Hat dieser selbst nur einen sehr kleinen Wert, wie beim Strömen im niedrigen Druckgefälle, so kommt der Effekt der Superposition im gemessenen „Viskositätswert“ prägnant zum Ausdruck. Mit steigendem Druckgefälle wächst auch der durch den Reibungsprozeß veranlaßte Widerstand und zwar proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Diese Komponente des gesamten Strömungswiderstandes erhält dadurch immer mehr das Uebergewicht über die andere Komponente, deren Energiezehrung nicht entsprechend von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Die letztere tritt in ihrem Einfluß auf den Gesamtströmungswiderstand schließlich soweit zurück, daß der im Viskosimeter gemessene Wert im Bereich der Fehlerbreite mit der Reibungskomponente übereinstimmt. Gegenüber starken Kräften benimmt sich die Lösung dementsprechend nicht merklich verschieden von einer echten Flüssigkeit, während sie bei kleinen Deformationskräften ihre Gallerteigenschaften nicht voll-

²⁰⁾ W. R. Hess, Gehorcht das Blut dem allgemeinen Strömungsgesetz der Flüssigkeiten (Arch. f. d. ges. Physiologie 162, 210 u. 211, 1915).

¹⁹⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 73, 88 (1913).

kommen verbirgt! In dieser Deutung wird die hier diskutierte Erscheinung ein Beleg für die Richtigkeit der Auffassung, wie sie von Wo. Ostwald und J. v. Schröder²¹⁾ vertreten ist, daß nämlich die Zunahme der Viskosität verdünnter Gelatinelösungen mit der Zeit durchaus dem Gelatinierungsvorgang konzentrierter Sole entspricht. Dabei wird mit der Bezeichnung Viskosität allerdings ein etwas anderer Begriff verbunden, als sich aus dem hier referierten Resultaten rechtfertigen läßt. Gemeint ist hier der komplexe Deformationswiderstand. Auf diesen Punkt werden wir weiter unten noch eingehen. Im vollen Einklang steht unsere Deutung der Abhängigkeit des Strömungswiderstandes vom Transpirationsdruck ferner mit der Erklärung, welche Wo. Ostwald²²⁾ dem Effekt der mechanischen Vorbehandlung gewisser kolloider Lösungen gibt. Die Verringerung der Viskosität durch Hindurchpassieren durch die Transpirationskapillaren ist danach der Erfolg der Zerstörung einer vorhandenen Struktur.

Definition des Begriffes „innere Reibung“ bei gelatinierenden Lösungen.

In den früheren Arbeiten zum Thema Viskosität habe ich Gewicht darauf gelegt, einen Wert, der durch die Verschiebungselastizität über den Bereich der Messungsfehler hinaus einfließt ist, nicht als Maß für die innere Reibung gelten zu lassen. In der unter solcher Versuchsbedingung festgestellten Zahl haben wir ein relatives Maß für einen komplexen Strömungswiderstand, zu welchem der Reibungsprozeß eine Komponente liefert. Nun ist zuzugeben, daß diese Ausscheidung — als eine Frage der Nomenklatur behandelt — als unnötig angesehen werden kann.

So faßt tatsächlich Wo. Ostwald, laut der zwischen uns geführten Korrespondenz den Begriff weiter, indem er sich einer Definition anschließt, wie sie z. B. Guye²³⁾ für die Reibung fester Körper aufstellt. Dieser Forscher hält sich an eine Definition, welche unter innerer Reibung die Gesamtheit der Ursachen einbezieht, die als Effekt einen irreversiblen Energieverbrauch veranlassen, wenn die verschiedenen Teile, welche den Körper bilden, sich gegenseitig verschieben.

Konsequenterweise bewertet Ostwald auch das Gelatinieren als ein Phänomen der inneren Reibung. Die Verwendung der Bezeichnung „Viskosität“ durch Hatschek deckt sich insofern mit derjenigen Ostwald's, als im Zusammenhang seiner Untersuchungen immer von Viskosität gesprochen wird, auch bei den Messungsergebnissen, bei welchen sich die Verschiebungselastizität im Messungsergebnis Ausdruck verschafft. Allerdings geschieht dies ohne die Erkenntnis, daß es sich um ein Symptom elastischer Deformationskräfte handelt. Wo hingegen die Ursache für Diskrepanzen in den Messungsergebnissen im Auftreten von Wirbeln beim Ueberstreichen der kritischen Geschwindigkeit (Reynolds) liegt, setzt Hatschek bezeichnenderweise den Ausdruck „Viskosität“ in Anführungszeichen, wohl zur Aeußerung seiner Auffassung, daß die so gemessenen Werte bei präziser Fassung des Begriffes eben nicht als Viskositätswerte zu gelten haben. Nach der selbst für feste Körper nicht allgemein angenommenen Definition von Guye würden sie dagegen darunter fallen.

Die Entscheidung der Frage, wie es nun weiterhin mit der Anwendung der Bezeichnung „innere Reibung“ = „Viskosität“ zu halten sei bei den Medien, deren Transpirationswiderstand sich auch in einem gewissen Bereiche der gleitenden Strömung mit dem Druckgefälle ändert, will ich gerne den Vertretern der physikalischen Chemie überlassen, die eher, als der Physiologe dazu berufen sind, hierüber zu urteilen. Immerhin möchte ich an dieser Stelle meine Argumente nennen, welche mir die engere Fassung des Begriffes „innere Reibung“ als die Richtige erscheinen lassen.

Maßgebend ist für mich der Gedanke an die theoretische Verarbeitung der Resultate der experimentellen Viskositätsforschung. Die hervorragende Bedeutung der letzteren für die Kolloidchemie, wie dies gerade Wo. Ostwald betont, ist heute außer Zweifel. Nun sind aber die Aussichten, physikalische oder chemische Eigenschaften, schließlich auch molekulartheoretische Vorstellungen mit einem experimentell festgestellten Faktor in gesetzmäßige Beziehung zu bringen umso schlechtere, je komplexerer Natur der letztere in seinem Wesen ist. Deshalb ist es unzumutbar, ursächlich verschieden bedingte Erscheinungen in einen Begriff zu fassen, auch wenn sie sich unter gewissen Bedingungen zu einer gemeinschaftlichen, gleichsinnigen Wirkung kombinieren, wie dies z. B. beim Strömen der

²¹⁾ Wo. Ostwald u. J. v. Schröder, Ueber die Bedeutung der Viskosität für das Studium des kolloiden Zustandes (Koll.-Zeitschr. 12, 213, 1913).

²²⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

²³⁾ M. Ch.-Eng. Guye, Frottement intérieur des solides (Journ. de Physique 1912 [II], 620).

Gelatinelösungen der Fall ist. Für die Anwendung dieser Ansicht auf den eben genannten speziellen Fall ist es von entscheidender Bedeutung, daß unter andern Bedingungen die von der Kohäsion eines Strukturgebildes herrührenden Kräfte und die durch Reibung hervorgerufenen sich in ihrer Äußerung gerade entgegengesetzt verhalten. Dies ist der Fall in der beschriebenen Situation, wo nach Aufhören der Drehbewegung spontan eine gegenläufige Bewegung einsetzt. In diesem Moment erzeugen die elastischen Kräfte Bewegungen, während die Reibungsvorgänge natürlich auch in dieser Phase Bewegungsenergie verzehren. Wesentlich ist schließlich auch die Tatsache, daß im Bereich hoher Transpirationsdrücke die als „Viskosität“ gemessenen Werte ihre Abhängigkeit vom Druckgefälle verlieren, und sich auch die gelatinierenden Lösungen innerhalb der Beobachtungsfehler dem Verhalten echter Flüssigkeiten einordnen. Dieser konstante Wert ist es, welchem nach meinem Dafürhalten die Bezeichnung „innere Reibung“ reserviert bleiben soll. Ich bin überzeugt, daß wenn diese Differenzierung im heu-

tigen Sprachgebrauch nicht angenommen wird, die weitere Forschung später dennoch dazu führt.

Welchen Standpunkt ein Forscher schließlich zu dieser Definitionsfrage auch einnimmt, für das Experiment ist eine Konsequenz aus unsern Resultaten festgelegt: Die Kolloidviskosimetrie verlangt neben den üblichen Forderungen der Transpirationsmethoden noch die Erfüllung einer Druckbedingung. Sie ist bis heute von den mit Transpirationsviskosimetern arbeitenden Autoren nicht berücksichtigt worden, wodurch der Wert vieler Untersuchungen schwer beeinträchtigt, vielleicht zum Teil illusorisch gemacht worden ist. Hatschek hält überhaupt die mit dieser Methode festgestellten Daten nicht vergleichbar, sofern die Durchflußzeiten der verschiedenen Sole merklich auseinander liegen. Darin geht er aber zweifellos zu weit; tatsächlich sind die als Viskosität gemessenen Werte vergleichbar und auch im übrigen analog zu bewerten, wie die Viskositätswerte „echter“ Flüssigkeiten, wenn sie im Transpirationsdruckbereich erhoben werden, in welchem die Werte konstant d. h. druckunabhängig sind.

Die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen.

Von Emil Hatschek (London).

(Eingegangen am 2. August 1920.)

In einer eben erschienenen Arbeit¹⁾ leitet W. R. Heß auf synthetischem Wege eine Formel für die Viskosität einer Suspension von starren Teilchen ab. Es wird zunächst eine optimale Anordnung der dispersen Phase angenommen, welche das Strömen der gesamten vorhandenen geschlossenen Phase gestattet; unter diesen idealen Bedingungen ergibt sich die einfache Beziehung:

$$\eta' = \frac{\eta}{1-K}, \quad (1)$$

in welcher die Zeichen die folgende Bedeutung haben:

- η' Viskosität der Suspension
- η Viskosität des Dispersionsmittels
- K das in der Volumeinheit enthaltene Volum fester Masse.

Es ergibt sich nun aus weiteren Betrachtungen, daß, vom Idealfalle abgesehen, nur ein Teil der flüssigen Phase wirklich strömen kann; um diesem Umstande Rechnung zu tragen, ist statt des wirklichen Volums disperser Phase

ein „funktionelles Volumen“ aK in Rechnung zu setzen. Der Faktor a ist stets > 1 , variiert aber mit dem Gehalte an disperser Phase (antibat), wahrscheinlich mit der Teilchengröße (die sonst in der Formel nicht erscheint) und sicher mit dem Schergefälle. Der Einfluß des letzteren ist übrigens einwandfrei bewiesen durch Messungen mit dem verbesserten Couette'schen Apparate sowohl an Emulsoidsolen [E. Hatschek²⁾] als an groben Suspensionen [E. Humphrey und E. Hatschek³⁾]. Die auf wirkliche Suspensionen anzuwendende Formel lautet demnach:

$$\eta' = \frac{\eta}{1-aK}. \quad (2)$$

Sie ist von Heß an Suspensionen von roten Blutkörperchen bis zu 78,8 Proz. Gehalt ($K = 0,788$) geprüft worden, wobei a zwischen den Grenzen 2,50 und 1,16 variiert.

Im Jahre 1911 leitete ich auf einem Wege, welcher dem von Heß eingeschlagenen im

²⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 13, 88 (1913).

³⁾ E. Humphrey und E. Hatschek, Proc. Phys. Soc. of London 28, Part V, 274 (1916).

¹⁾ W. R. Heß, Koll.-Zeitschr. 27, 1 (1920).

Prinzip ganz ähnlich ist, eine Formel ab für die Viskosität eines heterogenen Systems, in dem die disperse Phase flüssig oder, genauer gesprochen, leicht deformierbar ist und mehr als 60 Proz. des Gesamtvolums einnimmt. Die Formel lautet: ⁴⁾

$$\eta' = \eta \frac{\sqrt[3]{A}}{\sqrt[3]{A} - 1},$$

in welcher η' und η dieselbe Bedeutung haben wie oben und A = Gesamtvolum/Volum der dispersen Phase. A ist daher der reziproke Wert von K :

$$A = \frac{1}{K},$$

Dividieren wir daher Zähler und Nenner auf der rechten Seite durch $\sqrt[3]{A}$ und setzen für A seinen Wert, so erhalten wir:

$$\eta' = \eta \frac{1}{1 - \sqrt[3]{K}}. \quad (3)$$

Die Formel hat dieselbe Form wie (2), nur steht an Stelle von aK die Kubikwurzel aus K . Der Unterschied ergibt sich direkt aus der Verschiedenheit der Annahmen, welche bei der Ableitung derselben über die Beteiligung der geschlossenen Phase an der Scherung gemacht wurden, m. a. W., Formel (3) enthält bereits einen Teil der Korrektur, die in Formel (2) durch den Faktor a bewirkt wird. Sie trägt allerdings noch weder dem Dispersitätsgrad noch dem Schergefälle Rechnung, enthält aber eine beschränkende Annahme betreffend den letzteren Faktor.

Einfach numerisch betrachtet, geben beide Formeln natürlich denselben Wert für η' , wenn

$$aK = \sqrt[3]{K}, \text{ d. i. wenn } a = \frac{1}{\sqrt[3]{K^2}}. \quad (4)$$

Es ist nun jedenfalls von Interesse, zu prüfen, ob die von Heß aus einem sorgfältigen und umfangreichen Versuchsmateriale abgeleiteten Werte von a mit den aus K nach Gleichung (4) berechneten übereinstimmen. Diese Uebereinstimmung ist in der folgenden Zusammenstellung an drei Werten von K geprüft, welche resp. die höchsten Werte in den von Heß gegebenen (loc. cit.) Tabellen II—V sind. Die höchsten Werte sind gewählt, weil die Formel (3) ex hypothesi erst bei diesen gilt.

⁴⁾ E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 8, 34 (1911).

K	a (von Heß aus den Versuchsergebnissen berechnet)	a [aus Gleichung (4) berechnet]
0,565	1,42, 1,47, 1,48, 1,51, 1,52, 1,53	1,52
0,629	1,34, 1,35, 1,35	1,36
0,788	1,16, 1,17, 1,17	1,17

Die Uebereinstimmung ist demnach eine äußerst befriedigende; dies bedeutet natürlich, anders ausgedrückt, daß sich die η' -Werte direkt aus Formel (3), ohne Korrektur, berechnen lassen müssen. Dies läßt sich leicht direkt prüfen, z. B. an dem ersten Beispiel in Tabelle V, für welches

$$\eta = 1,74, K = 0,629.$$

Wir erhalten demnach:

$$\eta' = 1,74 \frac{1}{1 - \sqrt[3]{0,629}} = 12,15,$$

während der experimentell gefundene Wert 11,60 beträgt, ein Fehler von weniger als 5 Proz. K liegt hier an der unteren Gültigkeitsgrenze der Formel, und für höhere Werte wird die Uebereinstimmung noch besser. So wird für $\eta = 1,20$, $K = 0,788$ (drittes Beispiel in Tabelle IV) η' , aus Formel (3) berechnet, = 15,73, während der gemessene Wert 15,75 beträgt.

Eine noch weitergehende Prüfung meiner Formel (3) an Suspensionen von roten Blutkörperchen — ein System, dessen stereometrische Eigentümlichkeiten weiter unten erörtert werden sollen — liegt übrigens bereits vor, und zwar erstreckt sich diese in das besonders interessante Gebiet bis zu 90 Proz. Gehalt an disperser Phase. Die Messungen wurden von J. W. Trevan ebenfalls im Kapillarrisosimeter ausgeführt (Biochem. Journ. 12, 60, 1918) und die Resultate an Suspensionen mit über 45 Proz. Gehalt an roten Blutkörperchen sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

η'	K (gefunden)	K (berechnet)
4,42	0,470	0,462
4,96	0,515	0,500
4,97	0,521	0,510
6,01	0,583	0,580
6,53	0,593	0,608
7,10	0,625	0,635
11,13	0,735	0,745
15,05	0,791	0,789
30,50	0,905	0,910

Die Werte von η' sind relative, auf $\eta = 1$ bezogen. Die zweite Vertikalreihe enthält das Volum an roten Blutkörperchen, in üblicher Weise durch Zentrifugieren bestimmt, als Bruchteil des Gesamtvolumens = 1. In der dritten Reihe sind die Werte von K eingetragen, welche aus η' durch eine einfache Umformung der Formel (3) berechnet sind:

$$K = \left(\frac{\eta' - 1}{\eta'} \right)^3.$$

Die Uebereinstimmung ist genau bis auf ± 1 Proz., d. i. ungefähr von derselben Ordnung wie die Beobachtungsfehler. Dieselbe ist im Hinblick auf die bei der Ableitung der Formel gemachten Annahmen auf den ersten Blick etwas überraschend. Diese Annahmen sind nämlich: 1. daß die Tröpfchen der dispersen Phase einen so großen Anteil des Gesamtvolumens einnehmen, daß sie mehr oder weniger vollkommene Dodekaeder bilden und 2. daß die letzteren sich bei der Scherung zu flachen Parallelopipedern deformieren, so daß nur die der Scherrichtung parallelen dünnen Schichten des Dispersionsmittels sich verschieben können.

In einer Suspension von roten Blutkörperchen, die sich bei Scherung des Systems ohne Zweifel so einstellen, daß ihre Äquatorialebenen der Strömungsrichtung parallel sind, besteht nun auch bei niedrigeren Konzentrationen als der für sphärische Tröpfchen kritischen (etwa 70 Proz.) eine den oben erwähnten Parallelopipedern nicht unähnliche Struktur. Dieser Umstand erklärt wohl — wie schon Trevan bemerkt —, daß die Formel bis zu der unteren Grenze von etwa 45 Proz. so genau paßt, während dies bei Emulsionen im strengen Sinne gewöhnlich nicht der Fall ist. Die Frage, bei welcher Konzentration an roten Blutkörperchen schon im Ruhezustande eine gegenseitige Deformation (analog der Polyederbildung bei sphärischen

Tröpfchen) eintreten muß, ist ziemlich belanglos. Es ist sehr leicht zu berechnen, daß ebene, kreisrunde Scheiben von gleichem Durchmesser bei engster Berührung 90,07 Proz. des Gesamtvolums füllen können. Es ist wohl kaum möglich, zu berechnen, welcher Bruchteil des Gesamtraumes sich mit als starr angenommenen Scheiben von dem eigentümlichen Querschnitt der roten Blutkörperchen ausfüllen läßt; selbst wenn möglich, wäre diese Berechnung sicher nicht der Mühe wert, da die Körperchen sich, wie oben bemerkt, wahrscheinlich schon in der Ruhe und gewiß bei der Scherung deformieren. Die hierbei auftretenden Querschnittsverhältnisse können aber von den bei der Ableitung meiner Formel (3) zugrunde gelegten nicht wesentlich verschieden sein, da anderenfalls die ziemlich genaue Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten K-Werten unerklärlich wäre.

Zusammenfassung:

1. Die von Heß abgeleitete Formel für die Viskosität einer Suspension und die von mir angegebene Formel für die Viskosität eines Systems mit deformierbarer disperser Phase führen zu denselben Werten von η' , vorausgesetzt daß

$$aK = \sqrt[3]{K}.$$

2. Die Prüfung einiger geeigneter Werte von a, die sich aus Messungen an Suspensionen von roten Blutkörperchen berechnen, ergibt, daß dieselben in der Tat den aus obiger Formel abgeleiteten a-Werten ziemlich genau gleich sind.

3. Es folgt indirekt hieraus, sowie direkt aus einer größeren Anzahl von Messungen, daß die Viskosität von Blutkörperchen-Suspensionen in einem ziemlich breiten Konzentrationsgebiete sich mit einem die Beobachtungsfehler kaum übersteigenden Fehler durch meine Emulsoidformel (3) darstellen läßt.

Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen und ihr Verhalten bei der Umwandlung der Gelatine.¹⁾

Von F. Rettig (Berlin).

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Trotz sehr zahlreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen, für den Einfluß nichtelektrolytischer Zusätze auf die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Daß z. B. nicht allgemein eine Proportionalität zwischen Lei-

tungs- und Reibungswiderstand besteht, tritt besonders deutlich hervor, wenn der Nichtleiter sich im kolloiden Zustande befindet wie Gelatine. So ändert sich die Leitfähigkeit von

¹⁾ Auszug aus der gleichnamigen Dissertation (Erlangen 1920).

Gelatine-Gemischen beim Schmelzen und Erstarren gleichmäßig mit der Temperatur, und beobachtet man die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur während das Gemisch erstarrt, so bemerkt man keine Aenderung der Leitfähigkeit.

Im I. Teil dieser Arbeit wird die Leitfähigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration untersucht und werden bei Salzzusatz Unterschiede in dem Einfluß verschiedener Salze auf die Leitfähigkeit der Gelatine-Gemische gefunden.

Im II. Teil wird durch Messung der Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen vor und nach dem Erhitzen gezeigt, daß auch bei Temperaturen unter 100° bereits die Gelatine allmählich umgewandelt wird. Verschiedene Umstände wirken auf diesen Vorgang fördernd oder hemmend ein.

I. Teil:

Die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen mit geringem Salzgehalt.

1. Ueber Analyse und Eigenleitfähigkeit der Gelatine.

Untersuchungen, bei denen Gelatine eine Rolle spielt, können nur zu qualitativ-quantitativen Resultaten führen, weil die Gelatinearten stets kleine Unterschiede zeigen. Besonders erwähnt sei hier nur, daß minderwertige Sorten sehr lange gekocht sind, wodurch (nach Herold²⁾ das Glutin bis zu 68 Proz. in Glucose umgewandelt wird. Mit dieser Umwandlung verliert die Gelatine an Gelatinierungsvermögen; dies darf bei den vorliegenden Versuchen nicht übersehen werden, denn es soll hier gerade der Uebergang der gut gelatinierenden Modifikation in die nicht mehr gelatinierende β -Gelatine verfolgt werden.

Die von mir verwendete „Heinrich's Emulsionsgelatine“ von den Deutschen Gelatine-Fabriken in Höchst a. M. ergab bei der Veraschung im Mittel 1,76 Proz. Asche. Die elektrolytischen Verunreinigungen durch Dialyse zu entfernen schien nicht ratsam, weil vollständig reine Gelatine³⁾ eine so geringe Eigenleitfähigkeit besitzt, daß die geringen Aenderungen bei

der Umwandlung der Gelatine nicht mehr durch die elektrische Leitfähigkeit meßbar sind.

2. Herstellung der Gemische und Bestimmung ihrer Prozentgehalte.

Zur Herstellung der Gemische wurde ungefähr die erforderliche Menge wasserhaltiger Gelatine abgewogen und bei 50° in der entsprechenden Wassermenge verflüssigt. Die verschiedenen Konzentrationen wurden durch Verdünnen erhalten. Der Prozentgehalt der Gemische an Gelatine wurde durch Eindampfen und Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure bestimmt⁴⁾. Hierbei machte sich häufig die stetig wirkende, zusammenziehende Kraft der Gelatine geltend. Ist die Gelatine nahezu ausgetrocknet, so kontrahiert sie sich scheinbar nochmals sehr stark, denn es wurden mehrere Kolben, auf deren Innenwandung die Gelatine gleichmäßig ausgebreitet war, auf die Weise zersprengt. Bei einem Kölbchen von 0,4 mm Wandstärke, das innen bis zum Hals mit Gelatine belegt war, wurde nicht nur der Hals abgesprengt, sondern auch das Glas an der Bruchstelle von der Gelatine so weit nach einwärts gekrümmt, daß die beiden Bruchstücke nicht mehr aneinander paßten; obgleich sich der Vorgang bei Zimmertemperatur abspielte, schien sich das Glas bei der Kontraktion der Gelatine wie ein plastischer Körper zu verhalten. Die getrocknete Gelatine zeigte häufig strahlenförmige oder verästelte „Schrumpfformen“.

3. Methode der Messung und Apparatur.

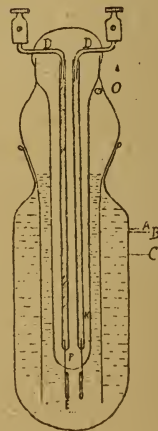


Fig. 1

²⁾ J. Herold, Zur Analyse der Gelatine. Chem. Zeitung 1911, 93.

³⁾ Ch. Dhéré et M. Gorgolewski, Sur la préparation et sur quelques propriétés physico-chimiques de la gélatine déminéralisée. Compt. rend. 150, 934 (1910).

⁴⁾ J. Frank, Kontraktionen und Ausdehnungskoeffizienten kolloider Lösungen. Dissert. (Erlangen 1911).

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit bediente ich mich der bekannten F. Kohlrausch'schen Anordnung. Als Widerstandsgefäß erwies sich die nebenstehende Form besonders geeignet. Es besteht aus einem äußeren Gefäße A, in das die Flüssigkeit gefüllt wird, und einem eingeschlifften inneren Teile B mit den Elektroden E. Diese werden durch die sie umgebende Röhre B geschützt und erhalten dadurch, daß die angienieteten Platindrähte P durch eine zweite Glasröhre C hindurchgeschmolzen sind, eine feste Lage. Die Oeffnung O im oberen Teile unterhalb der Verblasungsstelle beider Röhren B und C ermöglicht einerseits das Aufsteigen der Flüssigkeit und diente andererseits dazu, einige Tropfen Paraffinöl mit einer Pipette einzuführen, um ein Verdunsten des Wassers aus den Gemischen beim Erhitzen zu verhindern. Der Durchmesser der Elektroden betrug 11 mm

und ihr Abstand 3 bzw. 7 und 8 mm; ich erhielt die Widerstandskapazitäten 0,169 bzw. 0,418 und 0,500 cm⁻¹, die eine genaue Messung der Leitfähigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen ohne sowie mit geringem Salzzusatz gestatten.

Da die Eigenleitfähigkeit des destillierten Wassers aus technischen Gründen nicht immer so weit erniedrigt werden konnte, daß sie gänzlich ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit der Gemische wäre, so gebe ich bei den Messungen diese an. Die Messungen wurden immer bei 18° C ausgeführt und die Temperatur auf 0,1° konstant gehalten.

4. Messungen.

Die Leitfähigkeit der Gelatine-Wasser-Gemische ohne Salzzusatz zeigt folgende Abhängigkeit vom Gelatinegehalt:

Tabelle I (Wasser 10⁵. K = 0,4).

Proz. Gelatine	2,07	5,18	6,23	10,30	12,98	18,20	20,30	25,37
10 ⁵ . K _{18°} =	49,9	100	112,1	146,6	161,1	178,6	183,6	188,4

Zuerst wächst die Leitfähigkeit stark mit dem Prozentgehalt und nähert sich dann allmählich einem Maximum. Der Verlauf der Kurve unterscheidet sich also nicht vom Verhalten eines wässerigen Elektrolyten.

Gelatine-Wasser-Gemische mit geringem Salzzusatz: Untersucht wurde die Leitfähigkeit von Gemischen aus 8,4 Proz. Gelatine und 0,01 bis 0,5-fach normalen Lösungen von KBr, KCl und K₂SO₄. Diese Salze wurden gewählt, weil zahlreiche Untersuchungen anderer Forscher ergaben, daß die Ionen dieser Salze die Eigenschaften der Gelatine in verschiedener Weise beeinflussen. So fand

Pascheles⁵⁾, daß die den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung der Anionen in folgender Reihenfolge, der sog. „Hofmeister'schen Ionenreihe“ wächst: SO₄²⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < J⁻. Ähnlich wirken sie auf die Quellung, innere Reibung, die elastischen und anderen Eigenschaften der Gelatine⁶⁾. Mit der Methode der elektrischen Leitfähigkeit ist dieser Unterschied bisher noch nicht festgestellt worden. Da der Einfluß der Kationen von geringerer Bedeutung ist, so untersuchte ich nur Kaliumsalze.

⁵⁾ W. Pascheles, Versuche über die Quellung. (Pflüger's Arch. 71, 1898).

⁶⁾ Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1911).

Tabelle II. KBr-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser 10⁵. K = 0,8).

1000 η	10 ⁵ . K ₁	10 ⁵ . K ₂	10 ⁵ . K ₃	10 ⁵ . (K ₃ - K ₂)	10 ⁵ . (K ₁ + K ₂ - K ₃)	$\frac{K_1 + K_2 - K_3}{K_1 + K_2}$
0,01	132	125,4	225,6	+ 100,2	+ 31,8	0,123
0,05	132	589	593	+ 4	+ 128	0,177

Tabelle III. KCl-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser 10⁵. K = 0,7).

0,01	133	122,9	224,4	+ 101,5	+ 31,5	0,123
0,025	133	298	358,2	+ 60,2	+ 72,8	0,169
0,05	133	577,8	579,4	+ 1,6	+ 131,4	0,185
0,5	133	5120	4134	- 986	+ 1119	0,213

Tabelle IV. K₂SO₄-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser 10⁵. K = 0,3).

0,01	132	115,5	200,7	+ 85,2	+ 46,8	0,189
0,05	132	502	481,4	- 20,6	+ 152,6	0,241

Um den Einfluß der Gelatine auf die Leitfähigkeit des Salzes zu erhalten, wurde außer der Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit Salzzusatz immer die Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches und die der wässerigen Salzlösung (jedesmal von derselben Konzentration wie im vereinigten Gemisch) gemessen. In den Tabellen II—IV, welche die Messungen wiedergeben, bedeutet: η die Anzahl Gramm Äquivalente des gelösten Salzes in 1 ccm der Lösung, K_1 die spezifische Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches, K_2 die spezifische Leitfähigkeit der wässerigen Salzlösung und K_3 die spezifische Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit Salzzusatz.

Wie aus einem Vergleich der Messungen hervorgeht und die Differenz $10^5 \cdot (K_3 - K_2)$ angibt, ist die Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit geringem Salzzusatz größer als die Leitfähigkeit der wässerigen Salzlösung. Mit zunehmendem Salzgehalt wird die Differenz kleiner und bei Zusatz von 0,05-norm. K_2SO_4 und 0,5-norm. KCl wird die Leitfähigkeit der wässerigen Salzlösung größer als die des Gelatine-Gemisches mit dem gleichen Salzgehalt.

Um dieses Verhalten zu erklären, ist zunächst zu beachten, daß nach den Messungen an Gelatine-Wasser-Gemischen diese selbst als Elektrolyte anzusehen sind. Demnach haben wir es bei Gelatine-Wasser-Gemischen mit Salzzusatz nicht mit einem Gemisch aus einem Leiter und einem Nichtleiter zu tun, sondern mit einem Gemisch aus zwei Leitern (der reinen Salzlösung und der elektrolytischen Verunreinigung in der Gelatine) und einem als Nichtleiter anzusprechenden Leiter (der reinen Gelatine). Nach den allgemeinen Erfahrungen über die Leitfähigkeit eines Gemisches aus zwei Elektrolyten kann man in erster Annäherung annehmen, daß die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches gleich der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten ist; dies gilt besonders dann, wenn die Elektrolytlösungen weitgehend dissoziiert sind und ihre Ionen nicht miteinander reagieren⁷⁾. Berechnen wir unter dieser Voraussetzung⁸⁾ die Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches mit Salzzusatz aus der Leitfähigkeit des Gelatine-Wasser-Gemisches⁹⁾ und der

reinen Salzlösung ($= K_1 + K_2$), so gibt uns der Unterschied dieses theoretischen Wertes von dem gemessenen K_3 , also die Differenz $(K_1 + K_2) - K_3$, den Einfluß der reinen Gelatine auf die Leitfähigkeit des Gemisches. Dieser äußert sich bei allen Salzen in einer Verminderung der Leitfähigkeit des Gemisches und ist (soweit die Untersuchungen reichen) bei gleichem Gelatinegehalt um so stärker je mehr Salz in dem Gemisch enthalten ist.

Ob die Verminderung der Leitfähigkeit auf einer Aenderung des Dissoziationsgrades oder der Beweglichkeit der Ionen beruht, oder ob wir eine teilweise Adsorption der Ionen durch die Gelatine annehmen müssen, mag dahingestellt bleiben. Denn die Methoden, die zur Prüfung dieser Frage von anderen Forschern angewandt wurden, scheinen keine sichere Auskunft zu geben.

Um den Einfluß der Gelatine auf verschiedene Salzlösungen zu erhalten, berechnen wir die relative Aenderung der Leitfähigkeit von Gemischen mit gleichem Gelatine- und äquivalentem Salzgehalt, d. h. die Quotienten $\frac{K_1 + K_2 - K_3}{K_1 + K_2}$. Diese sind in Tabelle V zusammen-

Tabelle V.

1000 η	KBr	KCl	K_2SO_4
0,01	0,123	0,123	0,189
0,05	0,177	0,185	0,241

gestellt und zeigen, daß der Einfluß nach den Anionen geordnet in folgender Reihenfolge zunimmt: $Br' < Cl' < SO_4''$. Diese Folge stimmt mit der mittelst anderer Methoden festgestellten „Hofmeister'schen Ionenreihe“ in gewissem Sinne überein. Hierin stehen sich Br' und Cl' näher als Cl' und SO_4'' . Bei höheren Salzkonzentrationen würden die Unterschiede jedenfalls noch deutlicher hervortreten.

II. Teil:

Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Gelatine-Gemischen bei der Umwandlung der Gelatine.

1. Ueber die Eigenschaften der β -Gelatine und Beobachtungen von Hysteresis Erscheinungen.

Seit M. Traube's¹⁰⁾ Untersuchungen ist bekannt, daß Gelatine durch langes Kochen

⁷⁾ Winkelmann, Handbuch der Physik 4, 419ff.

⁸⁾ Ob die Annahme hier berechtigt ist oder nicht, darüber können nur Versuche mit reiner dialysierter Gelatine entscheiden.

⁹⁾ Der Einfluß der Gelatine auf die Leitfähigkeit der elektrolytischen Verunreinigungen ist jedenfalls sehr gering und hier nicht berücksichtigt.

¹⁰⁾ M. Traube, Reichert's u. Du Bois Reymond's Arch. 1867, 87.

ihre wichtigste kolloide Eigenschaft, die Fähigkeit zu gelatinieren, verliert. Traube nannte diese umgewandelte Gelatine „ β -Gelatine“ (β -Leim).

Von chemischer Seite ist die Umwandlung durch Kochen in Gegenwart von Säuren häufig studiert und sind Leimalbumosen und Leimpeptone dargestellt worden¹¹⁾. Dabei wird dann der Zerfall gewöhnlich in der Weise erklärt, daß das Glutininmolekül unter Wasseraufnahme stufenweise in kleiner werdende Peptonmoleküle gespalten wird, bis schließlich die Aminosäuren als einfachste Spaltungsprodukte auftreten¹²⁾.

Auf Grund der Umwandlung in β -Gelatine können wir die Eigenschaften der Gelatine nach dem Erhitzen auf Temperaturen unter 100° als Uebergangserscheinungen auffassen. Schon beim Schmelzen lassen die Messungen des Ausdehnungskoeffizienten¹³⁾ auf tiefgreifende Umlagerungen schließen, die beim weiteren Erhitzen über 50° fortschreiten, wie die unregelmäßigen Aenderungen des Ausdehnungskoeffizienten und des Dampfdruckes¹⁴⁾ zeigen. Diese Umlagerungen führen im weiteren Verlauf zur allmählichen Umwandlung der gewöhnlichen in β -Gelatine.

Ebenso können wir auch die Hysteresis-Erscheinungen, die an der inneren Reibung und dem osmotischen Druck nach dem Erhitzen der Gelatine beobachtet sind, dadurch erklären, daß beim Erhitzen eine teilweise Umwandlung der Gelatine stattgefunden hat, die nach dem Abkühlen nicht mehr zurückgegangen ist.

2. Vorversuche¹⁵⁾.

Nachdem Messungen an Gelatine-Gemischen mit hohem Salzgehalt keine Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit nach sehr langem Erhitzen bis zu 90° ergeben hatten, untersuchte ich auf Vorschlag von J. Frank Gelatine-Wasser-Gemische ohne Salzzusatz. Zahlreiche Versuche dienten zur Verbesserung der Messung,

indem sie zur Anwendung des oben beschriebenen Widerstandsgefäßes führten, und zur Ausschaltung von Fehlerquellen, die durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit der Gelatine und durch teilweises Verdampfen des Wassers aus dem Gemisch beim Erhitzen bedingt sind. Wenn z. B. ein 10 prozentiges Gemisch von 70° auf 18° abgekühlt werden soll, so darf mit dem vorliegenden Apparat — wie ein besonderer Versuch lehrte — die erste Messung erst ausgeführt werden, nachdem das Gemisch länger als 30 Minuten im Wasserbad von 18° gestanden hat.

Zum Erhitzen benutzte ich einen 2,5 Liter großen elektrischen Kochtopf, der durch Holz- wolle gegen Wärmeabgabe geschützt war. Die Temperatur wurde mittelst eines Glühlampewiderstandes reguliert. Als Wasserbad für die Meßtemperatur von 18° diente wie früher ein 15 Liter fassender Kochtopf.

Da bei diesen Versuchen nicht nur der Einfluß der Temperatur, sondern auch der der Dauer des Erhitzens untersucht werden sollte, so wurde folgendermaßen verfahren. Nachdem die Leitfähigkeit der Gemische nach ihrer Herstellung bei 18° gemessen war, wurden sie im Widerstandsgefäß eine Zeitlang erhitzt, z. B. 3 Stunden auf 70° , dann auf 18° abgekühlt und die Leitfähigkeit gemessen, darauf nochmals 6 Stunden erhitzt (so daß jetzt im ganzen 9 Stunden auf 70° erhitzt war) und wieder bei 18° gemessen u. s. f. Nach dem Verlauf der Kurven zu urteilen, wirkt dieses intermittierende Erhitzen, zuerst 3 und dann 6 Stunden, gerade so, als ob durchgehend 9 Stunden erhitzt wäre. Um möglichst eindeutige Verhältnisse zu haben, wurden die Gemische jeweils nur auf eine Temperatur erhitzt und für jede Versuchsreihe frisch hergestellt.

3. Messungen.

Auf Grund der Tabellen VI bis IX und Kurven (Fig. 2) ergeben sich für den Einfluß des Erhitzens auf die elektrische Leitfähigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen folgende Resultate:

1. Die elektrische Leitfähigkeit bei 18° der untersuchten Gelatine-Wasser-Gemische nimmt bei verdünnten wie bei konzentrierteren mit der Dauer des Erhitzens zu; eine Erhöhung tritt nach dem Erhitzen auf 60° wie auf 70° und 90° ein. Betrachten wir die Art der Aenderungen im einzelnen, so sehen wir, daß z. B. bei 20 stündigem Erhitzen auf 60° die Leitfähigkeit der konzentrierteren Gemische mit der Dauer des Erhitzens linear ansteigt, die der

¹¹⁾ C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 1215.

¹²⁾ Daher dürfte der Name „Peptonisierung“ oder „Peptonisation“ der Gelatine den Vorgang vielleicht besser bezeichnen als der von P. v. Schröder eingeführte „Verseifungsprozeß“.

¹³⁾ J. Frank, Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften kolloider Lösungen. (Kolloidchem. Beih. **4**, 195 (1913).

¹⁴⁾ K. Gerike, Dampfdruck von Gelatine-Wasser-Gemischen (Koll.-Zeitschr. **17**, 73 (1915).

¹⁵⁾ Eine vorläufige Mitteilung über die Vorversuche ist in den Sitzungsberichten der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen **47**, 80 (1915) erschienen.

verdünnteren dagegen nach den ersten Stunden des Erhitzens stärker zunimmt als später, so daß diese Kurven am Anfang eine leichte Krümmung erkennen lassen. Bei weiterem Erhitzen, z. B. über 30 Stunden auf 60°, bemerken wir das umgekehrte Verhalten; während die Leitfähigkeit des 3,3prozentigen Gemisches jetzt linear weiter ansteigt, zeigt die Kurve des konzentriertesten nunmehr eine deutliche Krümmung, da seine Leitfähigkeit relativ stärker zunimmt als zuvor. Für ein Gemisch von mittlerer Konzentration (9,2 Proz.) ergibt sich entsprechend der Kombination der beiden anderen eine schwach S-förmig gebogene Kurve (Fig. 2). Dieser Verlauf der Kurven dürfte damit zusammenhängen, daß die Umwandlung der Gelatine in verdünnteren Gemischen schneller erfolgt als in konzentrierteren (vgl. 3.), bei denen ein langes Erhitzen notwendig ist, ehe die Umwandlung relativ ebenso schnell vor sich geht.

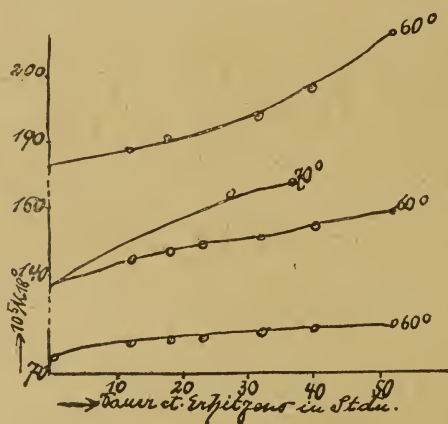


Fig. 2

Da hier nur bis zu 90° erhitzt wurde, so können die Kurven nicht mit den von P. v. Schröder¹⁶⁾ gefundenen (für den Einfluß der Dauer des Erhitzens auf 100° auf die innere Reibung eins-, zwei- und dreiprozentiger Gemische) verglichen werden.

Daß indes auch bei diesem Erhitzen auf Temperaturen unter 100° die Aenderung der Gelatine irreversibel ist, zeigte ein besonderer Versuch, bei dem ich ein 25prozentiges Gemisch, dessen Leitfähigkeit zuletzt nach dem Erhitzen auf 80° gemessen war, 22 Stunden bis auf 4° abkühlte und dann bei 18° wieder

dieselbe Leitfähigkeit wie nach dem Erhitzen erhielt. Wäre die Aenderung der Gelatine durch dieses längere Abkühlen rückgängig gemacht worden, so müßte sich auch die Leitfähigkeit vermindert haben.

2. Die elektrische Leitfähigkeit der Gelatine-Wasser-Gemische ist bei gleicher Konzentration und Dauer des Erhitzens um so größer, auf je höhere Temperatur die Gemische erhitzt wurden. Dieser Einfluß tritt deutlich bei dem Vergleich der Messungen am 9,2prozentigen Gemisch hervor, das einmal auf 60° (Tabelle VI) und das andere Mal auf 70° (Tabelle VII) erhitzt wurde (vgl. Fig. 2); es hat z. B. ein 9stündiges Erhitzen auf 70° bei ihm die Leitfähigkeit um ebensoviel erhöht wie ein 18stündiges auf 60°.

Aenderungen der elektrischen Leitfähigkeit $10^5 \cdot K_{18^\circ}$ von Gelatine-Wasser-Gemischen durch Erhitzen.

Tabelle VI (Wasser $10^5 \cdot K = 0,6$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 60° in Stunden						
	0	12	18	23	32	40	52
3,3	72,4	74,7	75	75,5	76	76,8	77,4
9,2	138,2	142	143,6	144,8	145,8	147,7	149,6
22,4	186	189	190,3	—	194	198,5	206,5

Tabelle VII (Wasser $10^5 \cdot K = 0,4$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden					
	0	3	9	24	27	37
3,05	68,7	69,5	71,5	73	73	74,3
6,1	111	112,8	114,2	117,5	118	119,6
9,2	138,3	—	143,2	—	151,7	153,6

Tabelle VIII (Wasser $10^5 \cdot K = 0,4$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden				
	0	3	6	12	24
3,22	71,7	73	73,4	75,2	76,3
8,65	134,1	136	137,7	140	143,6
20,3	183,6	185,8	186,9	191,2	197,8

Tabelle IX (Wasser $10^5 \cdot K = 0,6$).

Gelatine Proz.	Dauer des Erhitzens auf 90° in Stunden					
	0	4	10	14	18	33
1,45	35,5	37,4	38,7	39,4	40,3	44,6
2,0	48,8	52,6	56	57,7	59,6	—
4,0	83,9	89,1	96,1	100,2	103,4	113,8

¹⁶⁾ P. v. Schröder, Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine (Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 75 (1903).

In gleicher Weise wird dieses Verhalten durch das sehr schnelle Ansteigen der Leitfähigkeit z. B. eines vierprozentigen Gemisches nach Erhitzen auf 90° erläutert (Tabelle IX).

3. Um den Einfluß der Konzentration auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine kennen zu lernen, müssen wir (mit Rücksicht auf das in 1. erörterte Verhalten) das erste Ansteigen der Leitfähigkeit betrachten. Bezeichnen wir z. B. nach Tabellen VII und VIII mit K die Leitfähigkeit der Gemische vor und mit K^1 nach 3stündigem Erhitzen und bilden die Differenz ($K^1 - K$) für die verschiedenen Gemische (Tabelle X), so ist diese beim konzentrierteren Gemisch größer als beim verdünnteren. Fragen wir aber nach der Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine, so müssen wir berücksichtigen, daß konzentriertere Gemische eine höhere Leitfähigkeit besitzen als verdünntere und müssen die Quotienten $\frac{K^1 - K}{K}$ für die verschiedenen Konzentrationen miteinander vergleichen (Tabelle X). Hieraus folgt dann eine Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration.

Tabelle X.

Gelatine Proz.	$10^5 \cdot K$	$10^5 \cdot K^1$	$10^5 \cdot (K^1 - K)$	$\frac{K^1 - K}{K}$
3,22	71,7	73	1,3	0,018
6,1	111,1	112,8	1,7	0,015
8,65	134,1	136	1,9	0,014
20,3	183,6	185,8	2,2	0,012

Dieses Resultat stimmt auch mit dem von P. v. Schröder durch Messung der inneren Reibung gefundenen überein.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Gelatine-Wasser-Gemischen ist nach dem Obigen abhängig von der Dauer und der Temperatur des Erhitzens, sowie von der Konzentration der Gemische und wird durch das Zusammenwirken dieser drei Faktoren dargestellt. Da aber die elektrolytischen Verunreinigungen der Gelatine jedenfalls auch nicht ohne Einfluß auf die Umwandlung sind, wie aus der Einwirkung geringer Salzzusätze im folgenden hervorgeht, so gestaltet sich das Problem noch schwieriger.

4. Um den Einfluß von geringen Salzzusätzen auf die Umwandlungen der Gelatine zu untersuchen, wählte ich dieselben Gemische wie im I. Teil und erhitze immer auf 70°. Aus den Tabellen XI bis XIII entnehmen wir folgende Schlüsse:

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit $10^5 \cdot K_{18^\circ}$ von Gelatine-Wasser-Gemischen mit Salzzusätzen durch Erhitzen.

Tabelle XI. KBr-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser $10^5 \cdot K = 0,8$).

Gelatine Proz.	1000 η	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden				
		0	6	14	18	28
8,4	0	132	135,5	138,5	138,9	140,4
8,4	0,01	225,6	228,6	231,6	232	234
8,4	0,05	593	588,3	588,4	589,5	589,7

Tabelle XII. KCl-Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser $10^5 \cdot K = 0,7$).

Gelatine Proz.	1000 η	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden		
		0	6	18
8,5	0	133	137,6	141,6
8,5	0,01	224,4	230,9	237,7
8,5	0,025	358,2	360,2	365
8,5	0,05	579,4	580,4	582,6
8,5	0,5	4134	4110	4086

Tabelle XIII. K_2SO_4 -Gelatine-Wasser-Gemische (Wasser $10^5 \cdot K = 0,3$).

Gelatine Proz.	1000 η	Dauer des Erhitzens auf 70° in Stunden		
		0	6	18
8,4	0	131,7	136,3	139,3
8,4	0,01	200,7	203	207,5
8,4	0,05	481,4	489,7	489,7

Beim Zusatz von 0,01 Normallösungen tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch Erhitzen bei den drei untersuchten Salzen ein, wenn auch die relative Erhöhung¹⁷⁾ im allgemeinen nicht so groß ist wie beim Gelatine-Wasser-Gemisch. Die Erhöhung nimmt mehr und mehr ab, wenn der Salzgehalt der zugesetzten Lösung zunimmt.

Bei Zusatz von 0,05 norm. K_2SO_4 ist zwar noch eine Erhöhung zu beobachten, aber bei 0,05 norm. KBr und KCl ist die Änderung der Leitfähigkeit nach 18stündigem Erhitzen so gering, daß sie praktisch innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Bei noch höheren Salzkonzentrationen tritt eine Erniedrigung der Leitfähigkeit durch Er-

¹⁷⁾ d. h. falls man berücksichtigt, daß die Leitfähigkeit des Gelatine-Salz-Gemisches größer ist als diejenige des Gelatine-Wasser-Gemisches.

hitzen ein, wie aus Tabelle XII für KCl-Gelatine-Wasser-Gemische hervorgeht.

Zusammenfassung.

I. a) Gelatine-Wasser-Gemische besitzen durch die — auch in reiner Gelatine enthaltenen — elektrolytischen Verunreinigungen eine geringe Leitfähigkeit; diese nimmt mit steigender Konzentration in ähnlicher Weise zu wie die eines wässrigen Elektrolyten.

b) Bei geringem Salzzusatz ist die Leitfähigkeit des Gelatine-Gemisches größer als diejenige der wässrigen Salzlösung von gleichem Salzgehalt; mit wachsender Salzkonzentration kehrt sich das Verhältnis um.

Nimmt man an, daß sich bei Salzzusatz die Leitfähigkeit des Gelatine-Gemisches aus der Summe der Leitfähigkeit der Komponenten zusammensetzt, so ergibt sich für das Gemisch theoretisch eine Leitfähigkeit, die um so größer ist als die gemessene, je größer der Salzgehalt

des Gemisches ist. Diese Verminderung der Leitfähigkeit wird dem Einfluß der reinen Gelatine auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte zugeschrieben.

Der Einfluß der Gelatine auf die Leitfähigkeit verschiedener Salzlösungen läßt sich in der Form der Hofmeister'schen Ionenreihe darstellen.

II. a) Durch langes Erhitzen wird die gewöhnliche Gelatine allmählich in β -Gelatine umgewandelt. Diese Umwandlung wird bei Gelatine-Wasser-Gemischen durch erhöhte elektrische Leitfähigkeit gekennzeichnet und ist irreversibel.

b) Die Umwandlungsgeschwindigkeit wächst mit der Dauer und der Temperatur des Erhitzens und ist in verdünnten Gemischen größer als in konzentrierteren.

c) Salzzusätze beeinflussen diesen Vorgang in verschiedener Weise je nach der Art der Ionen und der Konzentration.

Ueber Farbumschläge bei der Flockung von Sulfidhydrosolen.

Von Friedrich-Vincenz v. Hahn (Leipzig).

(Eingegangen am 21. Juli 1920.)

Die große Aehnlichkeit der Hydrosole einiger Metallsulfide mit denen der Metalle selbst ließ darauf schließen, daß sich auch das Phänomen des Farbumschlags, das bei der Flockung der Hydrosole des Goldes, Silbers u. a. m.¹⁾ schon seit langem bekannt ist, auch bei den Sulfidhydrosolen finden würde. Obgleich in der Literatur zahlreiche Angaben von verschiedenen Farben von Metallsulfidsolen zu finden sind²⁾, so ist von einem Farbumschlag beim Ausflocken nur von Gutbier³⁾ berichtet worden, der einen Umschlag des Selenulfides von orange in rot beim Kochen des Soles erhalten hat. Irgendein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Farbe der Sole und ihrem jeweiligen kolloiden Zustand ist bisher nicht bekannt, besonders findet sich kein Hinweis, ob und wie weit sich beim Ausflocken der Sole mittelst Säuren, Basen oder Neutralsalzen Umschläge der Farben feststellen lassen.

2. Bei der Untersuchung von Silbersulfidhydrosolen zu anderen Zwecken wurden fol-

gende Beobachtungen gemacht. Wenn die Sole kurz nach ihrer Herstellung mit Chlorkaliumlösungen in wechselnden Konzentrationen versetzt wurden, erschienen stets eigentümliche Durchsichtsfarben. Je nach den Herstellungsbedingungen und anderen Ursachen wurden bei Konzentrationen von 60 bis 140 Millimol KCl pro Liter des Soles verschiedene Farben erhalten, die stets die gleiche Reihenfolge hatten. Und zwar zeigte sich 5 Minuten nach dem Zusatz von 5 ccm einer ca. 0,12 molaren Chlorkaliumlösung zu 5 ccm des Soles eine dunkelgelbe Färbung, bei einer 0,14 molaren eine hell laubgrüne, bei einer 0,16 molaren eine eisblaue⁴⁾, bei einer 0,18 molaren färbte sich das Sol ublau, bei 0,20 Mol rein veil, bei 0,22 kreß, während bei höheren Konzentrationen die Lösung stets einen zwischen Rot und Kreß stehenden Ton annahm. So ist also das Farbphänomen auf ein bestimmtes, relativ kleines Konzentrationsgebiet des Koagulators beschränkt. Oberhalb dieses kann man nur braunrote Töne erhalten, während unterhalb keine sichtbare Veränderung des Soles eintritt. Um die Farben genauer bestimmen zu können, wurde die Durchsichtsfarbe mittelst der Farbnormen von Wilhelm Ost-

¹⁾ Zusammenstellung aller vor 1911 erschienenen Arbeiten von Wo. Ostwald, Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen (Kolloidchem. Beih. 2, 414ff (1911). Später A. Galecki, Koagulationsstudien an Goldhydrosolen (Koll.-Zeitschr. 10, 169, 1912).

²⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

³⁾ A. Gutbier. Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 292 (1902); 42, 325 (1904); 43, 384 (1905).

⁴⁾ Die Farbbezeichnungen sind nach Wilhelm Ostwald, Mathematische Farbenlehre, wiedergegeben.

wald gekennzeichnet. Die nebenstehende Tab. I zeigt die Farbwerte, die man im optimalen Falle erhält, wenn man 5 Minuten nach Beginn der Flockung in einer geeigneten Anordnung die Farbvergleiche mit den Farbleitern anstellt. — Am Kopf der Tabelle ist als Konzentration die angegeben, die das Chlorkalium nach dem Zusammengießen mit dem Sol, bezogen auf 1 Liter des Gemisches hat. In der ersten Spalte finden sich die Schichtdicken, in denen die Farbe beobachtet wurde; in der letzten die Werte für das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Sol. Unter V ist der Anteil der Vollfarbe, unter W der des Weiß, unter S der Schwarzgehalt der betreffenden Farbe verstanden.

3. Während bei der Koagulation der Sole einiger Metalle und Farbstoffe beobachtet worden ist, daß nach Zusatz einer gewissen Menge des Koagulators das Sol, ehe es auf einem Farbton länger verweilt, erst alle Farbtöne durchläuft, die eine niedrigere Konzentration des Koagulators für längere Zeit zu halten imstande ist, konnte das bei den Sulfidsolen nicht beobachtet werden. Die Farben Kreß bis Veil entstehen aus einem sofort nach dem Zusammengießen trübroten Ton (ungefähr 21pi), während die blaue Farbe unter zunehmender Trübung aus dem nach dem Zusammengießen ca. 2 Minuten klar bleibenden Sol entsteht.

Die Stabilität des kolloiden Zustandes, bei dem sich das Farbphänomen zeigt, ist nicht groß. Nach 3 bis 4 Stunden verblassen die Farben etwas, und das Sol flockt, ohne nochmals die Farbe zu wechseln, vollständig aus. Makroskopisch betrachtet, sieht der Niederschlag in allen Fällen gleich dunkelbraun aus, so daß man nicht bestimmen kann, welches die Umschlagsfarbe vor dem Koagulieren war. Schüttelt man aber den Niederschlag in der gleichen Lösung, in der er entstanden war, auf, so erhält man aus den ehemals blau und veil gefärbten Solen eine bläuliche, aus den roten und kressen eine rötliche Trübung.

4. Einen sehr großen Einfluß auf die Mannigfaltigkeit der Farbenerscheinung hat das Alter des Soles. Bereits 5 Stunden nach der Herstellung kann man keine blauen und grünen Farben, nach 7 Stunden keine veilen Farben mehr erhalten. Der dann erfolgende Farbumschlag bewegt sich nur von gelb (04—08) nach kreß-rot (21—25), wenn man das Sol 24 Stunden undialysiert stehen läßt. Es sei nebenbei bemerkt, daß diese scheinbar schnelle Veränderung des kolloiden Zustandes nicht mit

Tabelle I.

	0,12 mol	0,11 mol	0,10 mol	0,09 mol	0,08 mol	0,07 mol	0,06 mol	0,00 mol
8,2 mm	kreß 21 fd 17 Proz. V 28 Proz. W 55 Proz. S	kreß 23 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	veil 42 ge 13 Proz. V 22 Proz. W 65 Proz. S	ublau 54 gc 34 Proz. V 22 Proz. W 44 Proz. S	eisblau 63 ca 33 Proz. V 56 Proz. W 11 Proz. S	laubgrün 96 ca 33 Proz. V 56 Proz. W 11 Proz. S	gelb 04 gb 49 Proz. V 22 Proz. W 29 Proz. S	gelb 04 pd 41 Proz. V 3 Proz. W 56 Proz. S
3,3 mm	kreß 21 db 26 Proz. V 45 Proz. W 29 Proz. S	rot 25 db 26 Proz. V 45 Proz. W 29 Proz. S	veil 42 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	ublau 52 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	ublau 58 ec 21 Proz. V 35 Proz. W 44 Proz. S	laubgrün 96 ca 54 Proz. V 35 Proz. W 11 Proz. S	gelb 04 ea 54 Proz. V 35 Proz. W 11 Proz. S	gelb 04 ea 54 Proz. V 35 Proz. W 11 Proz. S

einer erheblichen Vergrößerung der Teilchen korrespondiert. Nach 3 Monaten hat das undialysierte Sulfidol erst ganz spurenweise sedimentiert. Eine weitere Beeinflussung der Farberscheinungen ergeben die Herstellungsbedingungen. In Tabelle II sind als Beispiel hierfür die Farbwerte für die Silbernitratkonzentrationen 0,01, 0,002 und 0,001 molar zusammengestellt, jedoch sind die Farben für die Konzentration 0,01 wegen zu geringer Durchlässigkeit erst nach dem Verdünnen des koagulierenden Soles mit dem gleichen Volumen Wasser bestimmbar gewesen. Ein Sol von der Konzentration 0,0001 molar zeigt keine Farbumschläge mehr, es ist von hellgelber Farbe (02) und einem sehr großen Weißgehalt.

Tabelle II.

	AgNO ₃	0,01 molar	0,002 molar	0,001 molar
KCl 100 Millim.	veil (48 li)	ublau (46 ig)	kreß (21 ec)	
90	ublau (52 ig)	ublau (54 gc)	veil (41 ec)	
80	eisblau (67 ge)	eisblau (66 fd)	veil (48 ca)	
70	laubgrün (92 ig)	gelb (00 ca)	laubgrün (96 ca)	
60	kreß (16 pi)	gelb (08 ic)	gelb (04 ec)	
00	gelb (08 pg)	gelb (04 gb)	gelb (04 gc)	

Der Einfluß der Temperatur ist aus Tabelle III zu ersehen. Im allgemeinen scheint in einer mittleren Temperatur der Farbwechsel am günstigsten zu sein.

Außerdem begünstigt langsames Einleiten des Schwefelwasserstoffes die Mannigfaltigkeit

der Farben, wenngleich größere Reinheiten durch schnelleres Einleiten (200 ccm pro Minute) zu erreichen sind. Die günstigsten Bedingungen, nach denen auch die in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse erhalten wurden, sind folgende: Man leite in 50 ccm einer 0,002 molar Silbernitratlösung durch eine 0,5 mm weite Kapillare 5 Minuten lang bei 20° einen gutgewaschenen Schwefelwasserstoffstrom mit der konstanten Geschwindigkeit von 50 ccm in der Minute. 15 Minuten nach der Herstellung setze man zu je 5 ccm des Soles 5 ccm der Chlorkaliumlösung von der betreffenden Konzentration und schüttele einmal um. Nach 5 Minuten ist die charakteristische Farbe erschienen, die man dann im Laufe der nächsten halben Stunde beobachten muß.

6. Um zu untersuchen, ob nur das aus Silbernitrat hergestellte Sulfidol diese Farbumschläge zeigt, wurde die gleiche Untersuchung mit 0,002 molarem Silberazetat und 0,002 molarem Kaliumsilberzyanid angestellt. Die dabei erhaltenen Farbwerte sind in Tabelle IV zusammengestellt.

7. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Farbe dadurch entstünde, daß die Chlorionen des Koagulators KCl mit den im Sol theoretisch vorhandenen Silberionen reagierten, wurden Flockungsversuche mit anderen Koagulatoren angestellt. So wurde Kaliumnitrat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat und Salzsäure verwendet. In allen Fällen wurden Flockungsfarben erhalten. Die Konzentration der einzelnen Koagulatoren, die zur Erreichung eines bestimmten Farbtones nötig war, wechselt natürlich mit der Flockungskraft der einzelnen Salze. Es wurde z. B. erhalten bei

KNO ₃	rot (35 ig)	veil (46 ec)	eisblau (63 ec)	kreß (15 he)	bei Konz. von	120	100	80	60 Millimol
Mg SO ₄	kreß (21 ca)	ublau (54 ge)	veil (37 ge)	gelb (08 ig)	"	"	40	20	10 5 "
Al ₂ (SO ₄) ₃	kreß (19 nl)	rot (29 ig)	ublau (52 li)	laubgrün (90 li)	"	"	1,2	1,0	0,8 0,5 "
HCl	kreß (21 ig)	veil (38 ig)	ublau (58 gc)	gelb (04 gc)	"	"	140	120	100 80 "

Mit Natronlauge oder Barytwasser wurde zwar eine scharfe Grenze zwischen ausgeflocktem und unbeeinflusstem Sol erkannt, aber es konnten keine Farbwechsel beobachtet werden.

8. Es wäre nun noch eine sehr naheliegende Frage zu beantworten, ob und wie weit das

Farbphänomen auch bei anderen Sulfidolen eintritt. Soweit die bisherigen Untersuchungen dies erkennen lassen, scheint bei Quecksilbersulfidolen kurz vor dem Trübwerden ein grünlicher Ton möglich zu sein. Bei Blei und Thallium wurde kein Farbwechsel erhalten.

Tabelle III.

t =	C°	20°	100°
KCl 100 Millim.	kreß (17 ig)	veil (46 ig)	kreß (17 ig)
90	kreß (17 ig)	ublau (54 gc)	kreß (17 ig)
80	veil (46 gc)	eisblau (66 fd)	veil (46 ec)
70	ublau (54 ca)	gelb (00 ca)	ublau (52 db)
60	gelb (04 gc)	gelb (08 ic)	gelb (08 ic)

Tabelle IV.

	AgNO ₃	AgC ₂ H ₃ O ₂	KAg(CN) ₂
KCl 100 Millim.	veil (46 ig)	veil (42 ig)	kreß (17 ge)
90	ublau (54 gc)	ublau (50 ec)	kreß (17 ig)
80	eisblau (66 fd)	eisblau (63 ec)	veil (40 eg)
70	gelb (00 ca)	gelb (00 ec)	ublau (54 ge)
60	gelb (08 ic)	gelb (04 gc)	laubgrün (96 ec)

Endlich wurde bei dem sehr stabilen 0,002 molaren Selenulfidsol der von Gutbier⁵⁾ beim Kochen der Lösung erhaltene Umschlag von Kreß (16) nach Rot (27) auch beim Ausflocken erhalten. Wenn man mit 500 Millimol Aluminiumsulfat als Koagulator die Versuche anstellt, tritt er als zeitlicher Effekt ein. Beim Kochen dieses in der Ausflockung begriffenen Soles werden teilweise rein ublaue Farben (54—58) erhalten, im Gegensatz zu den nicht koagulierenden Solen, die beim Kochen eine 42—44 messende, also veile Farbe zeigen. Da diese letzten Resultate aber nicht genau unter das Thema dieses Berichtes fallen, und die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen sind, soll später darüber berichtet werden.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald meinen ergebensten Dank für die Anregung zu diesen Untersuchungen und die liebenswürdige Förderung bei ihrer Ausführung auszusprechen; wie ich auch Herrn Dr. Wolski zu großem Danke für die Ueberlassung der zu der Farbbestimmung von Flüssigkeiten von ihm konstruierten Apparatur verpflichtet bin.

⁵⁾ A. Gutbier, loc. cit.

Zur Frage der Protoplasmaaktivierung.

Von J. Voigt (Göttingen).

(Eingegangen am 3. Juni 1920.)

Die parenterale Zufuhr von Proteinkörpern bringt im Säugerorganismus Wirkungen hervor, die sich merklich von denen unterscheiden, die durch medikamentöse Mittel erzielt werden. Zahlreiche Beobachtungen, die zum Teil schon Jahre zurückliegen, haben gezeigt, daß die so im Organismus ausgelösten Reaktionen recht vielgestaltig sind. So finden wir Erscheinungen, die man sich bisher als spezifische Reaktionen anzusehen gewöhnt hatte, nach der parenteralen Zufuhr ganz verschiedenartiger Proteinkörper. Hierher gehört z. B. das Auftreten von Herdreaktionen bei Tuberkulosen, wie man es als Folge von Tuberkulininjektionen kannte, das Zunehmen von Gelenkschmerzen bei Arthritis und ähnlichem. Aus der Zahl der sonst noch beobachteten Erscheinungen nach parenteraler Proteinkörperzufuhr sei hier noch erwähnt das vorübergehende Ansteigen der Körperwärme, die bemerkenswerte Zunahme der Leukozyten und schließlich eine Steigerung des Appetits und Hebung des Allgemeinbefindens. Berücksichtigt

man ferner, daß die verschiedenartigsten Erkrankungen dadurch günstig beeinflußt zu werden scheinen, wie Augenentzündungen, Typhus, Gelenkrheumatismus u. A., so erscheint eine spezifische Wirkung natürlich ausgeschlossen und man hat eine Steigerung der gesamten Lebensvorgänge, eine „Protoplasma-Aktivierung“ angenommen. So ist es zu erklären, daß Proteinkörpertherapie und Protoplasmaaktivierung zu den Fragen gehören, die z. Zt. im Brennpunkt des Interesses der medizinischen Forschung stehen, und es häufen sich bereits Veröffentlichungen, welche diesen Problemen von der einen oder anderen Seite beizukommen suchen. Allerdings decken sich die beiden Bezeichnungen: Protoplasmaaktivierung und Proteinkörpertherapie nicht vollständig, denn es gibt höchstwahrscheinlich außer den Proteinkörpern noch andere Mittel zur Protoplasmaaktivierung. Dahin gehört meines Erachtens die Empfehlung des Terpentins zur Erregung einer aseptischen Eiterung bei Puerperalfieber und wohl auch das

„Haarseil“ der alten Medizin. Trotzdem dürfte es berechtigt sein, die beiden Probleme zusammen zu behandeln, bis wir von der Wirkung der parenteral einverleibten Eiweißstoffe eine mehr oder weniger klare Vorstellung haben. Hierfür erscheint es mir jedoch unumgänglich notwendig, dem Problem auch mit einer mehr kolloidchemischen Fragestellung zu Leibe zu gehen. Die vieljährige Beschäftigung mit derartigen Fragen, wie sie beim biologischen und therapeutischen Studium der kolloiden Metalle dem Untersucher ständig entgegenreten, mag es rechtfertigen, daß ich hierzu das Wort ergreife.

Von großer Bedeutung für das Erkennen der Wirkungsweise des parenteral eingeführten Proteinkörpers dürfte meines Erachtens die Beantwortung der Frage sein, ob dieser nach der Injektion im Körper noch im Zustande feinsten Zerteilung beharrt oder ob es bereits an der Injektionsstelle zur Ausflockung kommt. Ferner dürfte von Wichtigkeit sein, zu erforschen, ob es sich hier im letzteren Falle um eine reversible oder irreversible Fällung handelt. Flockt das injizierte Kolloid sofort aus, dann haben wir meines Erachtens zunächst nichts weiter als einen Gewebsreiz, wie ihn auch die Injektion von Terpentinöl und ähnlichem darstellt. Daß ein derartiges Ausflocken wohl möglich, um nicht zu sagen wahrscheinlich ist, zeigen die Ergebnisse dahin gerichteter Versuche mit geschützten kolloiden Metallen (Biochem. Zeitschr. 73). Bekanntlich nimmt das lyophobe kolloide Metall bei dem Hinzufügen eines lyophilen Schutzkolloides in weitgehendem Maße dessen Eigenschaften an; darauf beruht ja z. B. auch die Möglichkeit, kolloide Metalle als Trockenpräparate herzustellen. Als charakteristisches Beispiel sei darauf hingewiesen, daß kolloides Gold, das nur 3 Proz. seines Metallgewichtes Gelatine enthält, im Wesentlichen die Reaktionen derselben annimmt: es wird nicht mehr durch Kochsalz, wohl aber jetzt durch Gerbsäure ausgefällt. Aus diesem Grunde scheint es erlaubt, ähnliche, wie die mit geschützten Metallhydrosolen beobachteten Reaktionen im Organismus auch für Proteinkörper als möglich anzunehmen. Auch hier wurde also artfremder Stoff (Silber) im Zustand feinsten Zerteilung — durch Hinzufügen eines anderen, organischen Kolloids noch ausgiebig gegen die fallende Wirkung der Elektrolyte der Körpersäfte geschützt, — intramuskulär injiziert. Trotz dieses Schutzes flockte das Hydrosol an der Injektionsstelle aus und war noch nach einer Reihe von Tagen dort als ausgedehnte braune Infiltration nachweisbar.

Dieser nicht wegzuleugnenden Tatsache stehen zahlreiche Beobachtungen von guten und merkwürdigerweise auch schnellen Erfolgen gegenüber, und es geht wohl nicht an, diese alle als Selbsttäuschung zu erklären. Wenn nun aber der größte Teil des injizierten Silbers sich noch nach acht Tagen an der Injektionsstelle findet, nur geringe Spuren dagegen in den inneren Organen, so liegt es nahe, den Gewebsreiz und die dadurch bedingte Leukozytose als das zunächst wirksame Moment anzusehen.

Nehmen wir aber an, der eine oder andere der injizierten Proteinkörper — denn selbst ganz nahe verwandte verhalten sich in dieser Hinsicht verschieden, so daß man mit Analogieschlüssen sehr vorsichtig sein muß, — flockte nicht unmittelbar an der Injektionsstelle aus, so ist damit noch keineswegs auch die Annahme berechtigt, daß er nun länger in den Körpersäften im Zustande feinsten Verteilung beharre. Aus meinen Versuchen mit stark geschützten kolloiden Metallen geht vielmehr hervor, daß selbst recht elektrolytfeste Hydrosole sich nicht vollständig in den Körpersäften unverändert halten, sondern wenigstens ein Teil der dispersen Phase sich schon nach kurzer Zeit mehr oder weniger grob ausgeflockt in Depots abgelagert findet. Unter diesen steht das Knochenmark obenan, dann folgen Milz und Leber, also gerade die Organe, welche für die Blutbildung und Erneuerung von besonderer Bedeutung sind. Eben damit dürfte die von verschiedenen Autoren für das kolloide Silber, von mir für das kolloide Jodsilber nachgewiesene Leukozytose nach der intravenösen Injektion zu erklären sein. Wir werden also auch für den Fall, daß der injizierte Eiweißkörper nicht unmittelbar an der Injektionsstelle ausflockt, sondern in die Körpersäfte gelangt, eine Leukozytose erwarten müssen. Und eine solche scheint nach den mir vorliegenden Veröffentlichungen auch bald mehr, bald weniger stark einzutreten; vielleicht ist die Verschiedenheit durch die größere oder geringere Eignung der verwendeten Substanz zur Erregung einer Leukozytose bedingt, doch kann auch eine individuelle Verschiedenheit im Reagieren auf den Reiz angenommen werden.

In einer vorläufigen Mitteilung im 96. Band der Biochem. Zeitschr. wies ich darauf hin, daß man kolloide Metalle vielleicht als Indikator verwenden könnte, um Reaktionen von gewissen Kolloiden mit den Kolloiden des Blutes wahrnehmbar zu machen. Ich möchte nicht be-

haupte, daß die Elektrolyte des Blutes für diese Reaktionen bedeutungslos seien, es erscheint vielmehr so, daß diese vielfach nur in Gegenwart der Salze möglich sind, aber die Versuche mit physiologischen Salzlösungen und solche mit Blutserum weisen ganz erhebliche Verschiedenheiten auf. Besonders wichtig erscheint aber die Tatsache, daß Serum verschiedener gesunder und kranker Versuchspersonen auch bei diesen Versuchen gewisse Unterschiede in der Reaktion aufwies. In dieser Hinsicht erscheint mir eine Beobachtung von Opitz beachtenswert, die er im Zentralbl. f. Gyn. 44, Heft 1 mitteilt. Er berichtet, daß in zwei Fällen, wo fremdes Blut zur Transfusion verwendet wurde und sehr schwere Erscheinungen auftraten, einmal sogar kurz nach der Transfusion die Patientin starb, die serologische Untersuchung ergab, daß beidemal das Blut der einen Person das der anderen stark agglutinierte. Da das einmal AB, das anderemal BA agglutinierte, so ist meines Erachtens eine Wirkung des dem A zugesetzten Natriumzitrates nicht wahrscheinlich. Wenn nun schon unter Umständen arteigenes Eiweiß miteinander derart reagiert, so wird sich ein derartiger Vorgang bei artfremdem sehr viel häufiger finden. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß die parenteral eingeführten Eiweißkörper rein kolloidchemisch mit den Kolloiden des Blutes reagieren und daß Erfolg oder Mißerfolg eben durch das Ein-

treten oder Ausbleiben dieser Reaktion bedingt wird. Ob nun für die Zwecke der Protoplasmaaktivierung überhaupt Eiweißsubstanzen nötig sind? Manches scheint mir dafür zu sprechen, daß dies nicht der Fall ist und daß es hierzu nur des Zustandes feinsten Zerteilung bedarf, wie er sich im Sol findet. Ueber dahingehende Versuche mit einem kolloiden Silber ohne jedes Schutzkolloid hoffe ich später einmal berichten zu können. Man kann aber vielleicht noch weiter gehen und überhaupt nur den Gewebsreiz als solchen gelten lassen, wie er z. B. durch den Einstich und das Einspritzen einer gewissen Flüssigkeitsmenge ins Gewebe dargestellt wird. Ich möchte nicht den Eindruck erwecken, als ob ich unter allen Umständen gewissermaßen kolloidchemische Betrachtungsweise in den Vordergrund rücken wollte, wenn ich darauf hinweise, daß selbst isotonische Salzlösungen noch immer etwas den Geweben Fremdes darstellen und darum auch vielleicht Reaktionen auslösen können, die eventuell kolloidchemischer Natur sind. Ich wollte nur auf Gedankengänge hinweisen, die ich bei den bisherigen Untersuchungen vermißt habe und die trotzdem eine gewisse Berechtigung zu haben scheinen, denn schließlich kommen wir doch nicht um die Tatsache herum, daß wir es im Körper mit kolloiden Substanzen zu tun haben und zwar mit solchen, die uns unverändert für unsere Versuche überhaupt nicht zu Gebote stehen.

Die Kolloidprobe im Liquor cerebrospinalis im allgemeinen und die Verwendbarkeit des Kongorubins für diesen Zweck im besonderen.

Von Heinrich Lüers (München).

(Eingegangen am 13. Mai 1920.)

Beim Studium der älteren Literatur, etwa bis zum Jahre 1912, können wir eine vorwiegend chemisch-analytische Beschäftigung der Wissenschaft mit der Spinalflüssigkeit feststellen. Eine große Reihe von Forschern, wie Th. Panzer¹⁾, E. Zdarek²⁾, O. Rossi³⁾, J. Donath⁴⁾, H. Coriat⁵⁾, A. Bisgaard⁶⁾, G. Lockemann⁷⁾,

¹⁾ Th. Panzer, Wien. klin. Wochenschr. 12, 805 (1899).

²⁾ E. Zdarek, Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 201 (1902).

³⁾ O. Rossi, Zeitschr. f. physiol. Chem. 39, 183 (1903).

⁴⁾ J. Donath, Zeitschr. f. physiol. Chem. 39, 526 (1903).

⁵⁾ H. Coriat, Amer. Journ. of Physiol. 10, 111 (1904).

⁶⁾ A. Bisgaard, Biochem. Zeitschr. 58, 1 (1914).

bemühten sich, die chemische Zusammensetzung des Liquors möglichst eingehend zu ermitteln und nach Abweichungen seiner normalen Zusammensetzung unter pathologischen Verhältnissen zu fahnden. Ganz ähnliche Ziele verfolgten die Arbeiten von J. Halverson und O. Bergeim⁸⁾, G. E. Cullen und J. M. W. Ellis⁹⁾, Frenkel-Heiden¹⁰⁾, A. Landau und

⁷⁾ G. Lockemann, Münch. med. Wochenschr. 53, 299 (1906).

⁸⁾ J. Halverson und O. Bergeim, Journ. Biol. chem. 29, 337 (1917).

⁹⁾ G. E. Cullen und J. M. W. Ellis, Journ. Biol. chem. 20, 511 (1915).

¹⁰⁾ Frenkel-Heiden, Biochem. Zeitschr. 2, 188 (1907).

M. Halpern¹¹⁾, Halliburton und Mott¹²⁾, O. Rosenheim¹³⁾, R. V. Stanford¹⁴⁾, Mathieu-Pierre Weil¹⁵⁾, Mestrezat¹⁶⁾ und A. Fuchs¹⁷⁾. E. Mayerhöfer¹⁸⁾ befaßte sich mit dem Reduktionsindex des Liquors gegen Permanganat, Kirchberg¹⁹⁾ prüfte mittelst Sulfosalizylsäure auf Eiweiß, Eskuchen²⁰⁾ unterzog die Weichbrod'sche²¹⁾ Quecksilberchloridreaktion, die Roß-Jones-, die Phase J- und die Pandey-Reaktion einer vergleichenden Kritik. Alle die genannten Autoren verfolgten den Endzweck, aus der chemischen Analyse des Liquors und deren Veränderung in pathologischen Fällen in Verbindung mit dem klinischen Befund nach Möglichkeit die Diagnose stellen zu können.

Die großen Erfolge, welche die junge Wissenschaft der Kolloidchemie auf allen Zweigen der angewandten Chemie in den letzten Dezentennien zu verzeichnen hatte, begannen auch für die Untersuchung des Liquors von Bedeutung zu werden. Im Jahre 1912 gelangte C. Lange²²⁾ zu einer neuen Untersuchungsmethode der Spinalflüssigkeit, als er die Schutzwirkung der Liquorbestandteile auf das kolloide Goldhydrosol nach R. Zsigmondy²³⁾ einer Prüfung unterzog. Das unter besonderen von Zsigmondy genau studierten äußeren Bedingungen hergestellte Goldhydrosol weist bekanntlich eine hochrote Farbe auf. Als typisches Suspensoid besitzt es eine große Empfindlichkeit gegen Elektrolyte, und zwar entsprechend seiner negativen Ladung vornehmlich gegen Kationen, die mit zunehmender Ladung rasch ansteigend an Fällungskraft gewinnen. Diese fällende Wirkung der Elektrolyte äußert sich in einer fort-

schreitenden Vergröberung des Dispersitätsgrades, die im kolloiden Bereich in Form eines Farbumschlages von Rot über verschiedene Zwischenstufen nach Blau in Erscheinung tritt und im Bereich der grobdispersen Dimensionen ihre Fortsetzung als schwarzblaue Fällung findet. Sehr geringe Mengen hydratisierter Kolloide (Emulsoide) vermögen diesen Umschlag von Rot nach Blau je nach den obwaltenden Mengenverhältnissen gänzlich zu verhindern oder doch außerordentlich zu verzögern. Dabei erweisen sich die einzelnen typischen Vertreter der Emulsoide wie die Proteine oder die Kohlehydrate (Stärke, Glykogen, Gummi, Dextrine) hinsichtlich ihrer schützenden Wirkung so verschieden, daß Zsigmondy auf diesen ihren Eigenschaften eine Differenzierung der einzelnen Gruppen und sogar der Individuen in jene Gruppen durchführen konnte. Unter der Goldzahl nach Zsigmondy wird diejenige Menge eines Schutzkolloides ausgedrückt in mg verstanden, welche erforderlich ist, um den Umschlag von 5 ccm Goldhydrosol bei Gegenwart von 0,5 ccm zehnprozentiger NaCl-Lösung nach Violett eben zu verhindern. Da den einzelnen Proteinen und den ihnen nahestehenden Abbauprodukten eine sehr verschiedene Goldzahl zukommt, so lag nichts näher, als bei dem quantitativen Unterschied verschiedener Liquore an den einzelnen Proteinen in normalem und pathologischem Zustand hierauf eine Unterscheidung zu gründen und damit eine Diagnose zu ermöglichen. C. Lange befaßte sich, wie erwähnt, eingehend mit dieser Frage und konnte nach anfänglich wenig befriedigenden Versuchen die Wahrnehmung machen, daß Liquor von Luetikern mit 0,4 prozentiger Kochsalzlösung verdünnt, anstatt eine Schutzwirkung auszuüben, das Goldsol kräftig fällte, während hingegen mit reinem Wasser verdünnter Liquor es gegen NaCl schützte. Auf dieser bemerkenswerten Eigenschaft pathologischer Liquore baute Lange nach weiterer Durcharbeitung eine neue Untersuchungsmethode auf und sammelte selbst ein größeres Material, auf Grund dessen er feststellen konnte, daß beiluetischer Affektion des Zentralnervensystems die Stärke der Goldsolfällung etwa der Lymphozytose parallel geht und quantitativ feiner als die Globulin- und die Wassermann'sche Reaktion im Liquor sei. Aus der Lage der Fällungsmaxima bei verschiedenen Liquorverdünnungen lassen sich andere Erkrankungserscheinungen, welche auch positive Goldreaktion aufweisen (Hirntumor, eitrige Menigitiden usw.), differenzieren. Während die

¹¹⁾ A. Landau und M. Halpern, Biochem. Zeitschrift 9, 72 (1908).

¹²⁾ Halliburton und Mott, Zeitschr. f. physiol. Chem. 39, 526 (1903).

¹³⁾ O. Rosenheim, Journ. of Physiol. 35, 465 (1907).

¹⁴⁾ R. V. Stanford, Zeitschr. f. physiol. Chem. 86, 43, 219 (1913).

¹⁵⁾ Mathieu-Pierre Weil, Compt. rend. soc. biol. 81, 367, 436 (1919).

¹⁶⁾ Mestrezat, Compt. rend. soc. biol. 81, 505 (1919).

¹⁷⁾ A. Fuchs, Verh. deutscher Naturf. u. Aerzte 1904 [III], 292.

¹⁸⁾ E. Mayerhofer, Wien. klin. Wochenschr. 23, 651 (1910).

¹⁹⁾ Kirchberg, Deutsche med. Wochenschr. 44, 657 (1918).

²⁰⁾ Eskuchen, Münch. med. Wochenschr. 65, 1237 (1919).

²¹⁾ Monatsh. f. Psych. u. Neur. 40.

²²⁾ C. Lange, Berl. klin. Wochenschr. 49, 897 (1912).

²³⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1918).

Globulinreaktion oft gleich stark ausfällt, gibt die Goldsolreaktion noch deutliche Unterschiede. C. Lange macht mit Recht qualitative Unterschiede der Liquoreiweißkörper dafür verantwortlich. J. Kyrle, R. Brandt und F. Mras²⁴⁾ prüften an 720 Luesfällen die Lange'sche Goldsolreaktion und fanden, daß sie mit den Eiweißglobulinreaktionen zwar sehr oft symbar verläuft, trotzdem von dieser nicht direkt abhängt, auch mit der Wassermann'schen Reaktion steht sie nicht in ursächlichem Zusammenhang, obgleich sie häufig damit übereinstimmt. Für Lues bezeichnen die genannten Forscher die Goldsolreaktion insofern als spezifisch, als hier ein charakteristisches Fällungsoptimum auftritt, doch finden sich in der Literatur auch gegenteilige Äußerungen. M. E. Flesch²⁵⁾, Mras und Brandt²⁶⁾ weisen schließlich noch darauf hin, daß die Leichenliquore Gesunder eine Reaktion zeigen, die weitgehend der für Luetiker charakteristischen gleicht und schließen daran theoretische Betrachtungen an. F. Schäffer²⁷⁾ betont besonders die Forderung einer exakten Herstellung des Goldsols und gibt für diesen Zweck eine entsprechende Vorschrift an. Gerade diese zuletzt genannte Tatsache hatte oft Täuschungen zur Folge und brachte mitunter eine gewisse Unsicherheit in die an sich vortreffliche Reaktion. Kleine äußere Momente, z. B. die Beschaffenheit des dest. Wassers, der Glasgefäße, die Reaktion u. dgl. bedingen oft ein Sol von anderen Eigenschaften, von anderer Empfindlichkeit, so daß Täuschungen leicht vorkommen können. Auch die Zeit der Ablesung spielt, wie de Grinis und E. Frank²⁸⁾ fanden, eine Rolle.

Aus diesen Gründen heraus bemühte sich G. Emanuel²⁹⁾, ein anderes kolloides System ausfindig zu machen, das die hohe Empfindlichkeit und Variabilität nicht in dem Maße besitzt wie das Goldsol und zugleich auf einfacherem Wege darzustellen sei. Er glaubte es im Mastixsol gefunden zu haben. Beim Eingießen einer alkoholischen Mastixlösung in Wasser scheidet sich das Harz in kolloider

Verteilung ab. Je nach der Konzentration und dem Dispersitätsgrad ist das Sol opal bis milchig getrübt. Von Elektrolyten wird es zur Flockung gebracht. Proteine vermögen es vor der Fällung zu schützen, in sehr geringen Konzentrationen jedoch zu fällen, ganz ähnlich, wie dies am Goldsol und manchen anderen suspensoiden Systemen, z. B. bei der Sensibilisierung der Eisenhydroxydsolfällung [Freundlich und Brossa]³⁰⁾ beobachtet wurde. Auch hier ergaben sich nun hinsichtlich der fallenden Eigenschaften normaler und pathologischer Liquore die gleichen frappanten Unterschiede, wie sie am Goldsol sich gezeigt hatten. Es ließ sich nach einem größeren Versuchsmaterial, das G. Emanuel beibrachte, das Mastixsol in gleicher Weise wie das Goldsol zur Kolloidprobe der Spinalflüssigkeit verwenden. Auch B. Rodriguez³¹⁾ konnte bestätigen, daß in der Mehrzahl der untersuchten Fälle das Mastixsol die gleichen Dienste wie das Goldsol tat. H. Sachs³²⁾ prüfte eingehend die Brauchbarkeit des Mastixsols und fand, daß auch hier, ähnlich wie beim Goldsol, eine Reihe von Faktoren einen erheblichen Einfluß auf das Ausfallen der Reaktion ausüben. Trotz des immer gleichen Mastixgehaltes konnte er eine verschiedene Elektrolytempfindlichkeit der Sole feststellen. Die Art der Herstellung, ob man rasch oder langsam oder portionenweise (fraktioniert) die Mastixlösung in Wasser goß, bedingte einen ziemlich bedeutenden Unterschied in der Elektrolytempfindlichkeit, wodurch das Ausfallen der Liquorreaktion beeinflußt wird und man oft auf solche Weise da eine starke Reaktion erhält, wo bei anderen Herstellungsbedingungen des Mastixsols nur eine schwache Reaktion eingetreten wäre. Je trüber beispielsweise das Sol, desto stärker war die Liquorreaktion. Mit erhöhtem Salzgehalt erfolgte eine Verstärkung der mit dest. Wasser schon eintretenden Reaktion. Jakobsthal und Kafka³³⁾ suchen die Variabilität der Empfindlichkeit des Soles dadurch zu umgehen, daß sie es in einem Vorversuch auf seine Empfindlichkeit titrieren und diejenige Elektrolytkonzentration zum Versuch wählen, welche einerseits gerade noch keine Trübung verursacht und andererseits eben das Ausflocken bewirkt. Ob aber eine Variation des Salz-

²⁴⁾ J. Kyrle, R. Brandt u. F. Mras, Wien. klin. Wochenschr. 33, 1 (1920).

²⁵⁾ M. E. Flesch, Zeitschr. f. d. ges. Neur. u. Psych. 26, 318 (1915).

²⁶⁾ F. Mras und R. Brandt, Wien. med. Wochenschrift 32, 1021 (1919).

²⁷⁾ F. Schäffer, Wien. med. Wochenschr. 32, 1021 (1919), Anhang.

²⁸⁾ de Grinis u. E. Frank, Münch. med. Wochenschrift 61, 1216 (1914).

²⁹⁾ G. Emanuel, Berl. klin. Wochenschr. 52, 792 (1915).

³⁰⁾ Freundlich und Brossa, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 306.

³¹⁾ B. Rodriguez, Compt. rend. soc. biol. 82, 1352 (1919).

³²⁾ H. Sachs, Berl. klin. Wochenschr. 53, 690 (1916).

³³⁾ Jakobsthal und Kafka, Berl. klin. Wochenschrift 53, 98, 327 (1916).

gehalten in Abhängigkeit von der Elektrolytempfindlichkeit des Mastixsols zulässig ist, dürfte nach den Versuchen von Sachs zweifelhaft erscheinen. Schließlich fanden C. J. Urechia und U. Jorgulescu³⁴⁾, daß die Mastixprobe nach Emanuel in 20 Proz. der zweifellos luetischen Fälle negative Resultate lieferte. Lange's Goldsolreaktion hielten sie für sicherer.

Es ergibt sich somit zusammenfassend einerseits, daß ohne Zweifel in der Gold- oder Mastixsolreaktion ein wertvolles Hilfsmittel gefunden ist, in Verbindung mit dem klinischen Befund aus der Kolloidreaktion des Liquors die Diagnose zu stellen. Andererseits hat sich aber gezeigt, daß eine gewisse Unsicherheit durch äußere Faktoren, wie die Herstellungsbedingungen der Sole, verursacht, der Reaktion anhaften und damit zu Täuschungen Veranlassung geben können. Es bleibt uns zum weiteren Ausbau der Kolloidprobe somit die Aufgabe übrig, entweder die Herstellungsbedingungen so zu verbessern, daß sich ein in seinen Eigenschaften jederzeit reproduzierbares Sol erzielen läßt, oder uns etwa nach anderen geeigneteren kolloiden Systemen umzusehen*). Da wir es mit kolloiden Systemen zu tun haben, wird die Forderung einer absoluten Reproduzierbarkeit gleicher Bedingungen wohl kaum je restlos erfüllt werden können, denn im Wesen des kolloiden Zustandes liegt ja die Labilität, die Veränderlichkeit enthalten. Es sei nur an die spontanen inneren Zustandsänderungen kolloider Systeme, die wir unter der Erscheinung des Alterns kennen, erinnert. Doch immerhin darf man hoffen, daß es gelingt, die Herstellungsbedingungen so zu verbessern, daß die Sole innerhalb eines gewissen Zeitraumes von ihrer Herstellung an gerechnet mit einer, in gewissen Grenzen schwankenden, brauchbaren Empfindlichkeit zu verwenden sein werden. Das Goldsol Zsigmondy's muß in dieser Beziehung bereits als sehr geeignet bezeichnet werden. Leider stehen die großen Vorsichtsmaßregeln, die bei seiner Herstellung zu beachten sind, wenn einheitlich brauchbare Sole erzielt werden sollen, seiner allgemeineren Verwendbarkeit hinderlich im Wege. Möglicherweise gelingt es, ein Goldsol von gleicher Dispersität und Empfindlichkeit, aber von einfacherer

Herstellungsweise hier einzuführen. Für das Mastixsol hat Sachs die erforderlichen Herstellungsbedingungen studiert und beschrieben, es bleibt indes auch hier noch vervollkommnende Arbeit zu leisten übrig.

Wir möchten nun das Interesse der Fachkreise noch auf ein anderes kolloides System richten, das uns beim Studium von Schutzwirkungen bereits gute Dienste geleistet hat. Es ist dies der Farbstoff Kongorubin. Das Kongorubin ist dem Kongorot nahe verwandt und gehört wie letzteres zur Gruppe der Benzidinfarbstoffe. In Wasser ist es je nach seiner Darstellungsweise mit rein leuchtend roter bis bläulich-roter Farbe löslich. Ähnlich wie Kongo schlägt es bei saurer Reaktion nach blau um. Jedoch vermögen außer Säuren auch die Neutralsalze und sogar Alkalien diesen Umschlag herbeizuführen. Wo. Ostwald³⁵⁾ hat in einer eingehenden Monographie dieses bisher wenig bekannte Verhalten des Kongorubins gegenüber Elektrolyten studiert und war dabei zum eindeutigen Schluß gekommen, daß wir es bei diesem Farbenumschlag mit einem typisch kolloidchemischen Phänomen zu tun haben, wofür zahlreiche Beweise erbracht wurden. Ähnlich wie beim Goldsol findet eine Dispersitätsvergrößerung statt, die sich in einem Umschlag nach blau im Bereich der kolloiden Dimensionen anzeigt und daran anschließend erfolgt dann die makroheterogene Koagulation in Form dunkelblauer sich absetzender Flocken. Der Umschlag von Rot nach Blau unter dem Einfluß von Elektrolyten wird nun von Schutzkolloiden in gleicher Weise verzögert oder hintangehalten wie beim Goldsol, lediglich besteht insofern ein Unterschied, als die Größe der Schutzwirkung etwa eine Zehnerpotenz kleiner ist als beim Goldsol, so daß also zur Ausführung der Reaktion etwa zehnmal so viel an Schutzkolloid erforderlich ist. Darin dürfte unserer Ansicht nach nur ein Vorteil liegen, als dadurch eine zu große Verdünnung, die immer Fehler nach sich zieht, vermieden und letztere wesentlich reduziert werden. Wie unsere bisherigen Versuche zeigten, ist das Kongorubinsol gegen die Eiweißabbauprodukte vom Typ der Albumosen, die in ganz besonders hohem Maße auf das Goldsol fälegend anstatt schützend wirken, nicht empfindlich. Auch gegen genuine Proteine in sehr hoher Verdünnung konnte bisher keine derartige fäulende Wirkung, wie sie am Goldsol und Mastixsol

³⁴⁾ C. J. Urechia und U. Jorgulescu, *Compt. rend. soc. biol.* **79**, 893 (1916).

^{*}) Anmerkung bei der Korrektur: F. Stern und F. Poensgen stellten in einer erst vor kurzer Zeit veröffentlichten Arbeit (*Berl. klin. Wochenschr.* **57**, 272) Versuche mit Collargol Heyden an.

³⁵⁾ Wo. Ostwald, *Kolloidchem. Beih.* **10**, 179 (1919).

beobachtet wurde, festgestellt werden. Dagegen besitzt es eine andere weniger günstige Eigenschaft, nämlich eine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Aenderungen der Wasserstoffionenkonzentration in Gegenwart von Neutralsalzen. In einer besonderen Studie³⁶⁾ haben wir uns mit diesen Verhältnissen beschäftigt und gefunden, daß bei Gegenwart von Neutralsalzen beispielsweise eine siebzimal kleinere $[H^+]$ genügt, um den Umschlag in der gleichen Zeit eintreten zu lassen wie in neutralsalzfreier Lösung. Es ist daher bei vergleichenden Untersuchungen, um Irrtümer zu vermeiden, erforderlich, die Reaktion der betreffenden Flüssigkeit zu kennen. Alle weiteren Faktoren, deren Kenntnis zur quantitativen Ermittlung der Schutzwirkung von Nöten ist, z. B. Einfluß der Konzentration des Neutralsalzes und des Schutzkolloides auf die Umschlagszeit, Aenderungen im kolloiden Zustand des Schutzkolloides usw., haben wir eingehend in einer eben erschienenen Arbeit³⁷⁾ studiert. Es bleiben somit nunmehr zwei Momente übrig, deren Festlegung erforderlich ist, das ist einmal die Versuchsmethodik und das anderemal die Herstellung gleich beschaffener Sole. Was den ersten Punkt anbelangt, so bewährte sich allgemein folgendes Verfahren: Von einer 0,1 prozentigen Kongorubinlösung wird 1 ccm abgemessen und mit CO_2 -freiem dest. Wasser so verdünnt, daß nach Zusatz der schutzkolloidhaltigen Flüssigkeit ein Volumen von 9,65 ccm resultiert. Nach tüchtigem Schütteln wird das Gemisch nach Abwarten einer Zeit von 3 Minuten in ein Reagenzglas, in welches 0,35 ccm einer gesättigten KCl-Lösung pipettiert wurden, eingegossen, kurz tüchtig geschüttelt und gleichzeitig die Stoppuhr in Gang gesetzt. Man mißt dann die Zeit, welche verstreicht, bis die leuchtend rote Lösung über rotviolett, violettrot den rein violetten Ton einer Vergleichslösung erreicht hat. Diese Vergleichslösung stellten wir uns derart her, daß wir 1 ccm 0,1 prozentiger Kongorubinlösung auf 7,65 ccm mit Wasser verdünnten und in 0,35 ccm gesättigte KCl-Lösung eingossen. Nachdem ein zwischen reinem Rot und Blau liegender violetter Farbton erreicht war, goß man sie rasch in 2 ccm einprozentiger Gelatinelösung ein und konnte so unter Toluol immerhin diese Standardlösung mehrere Tage hindurch konstant halten. Es fällt übrigens nicht schwer, diesen violetten Farbton durch

organische, lichtechte Teerfarbstoffe zu imitieren, wodurch man in den Besitz einer unveränderlichen Standardlösung gelangen kann.

Gegen diese Standardlösung ermittelt man einmal die Umschlagszeit der schutzkolloidfreien Kongorubinlösung und findet beispielsweise 35 Sekunden als Mittel aus mehreren Versuchen und ebenso in gleicher Weise die Umschlagszeit der schutzkolloidhaltigen Kongorubinlösung, die man z. B. zu 75 Sekunden findet. Aus der Verlängerung der Umschlagszeit läßt sich dann ohne weiteres auf die Größe der Schutzwirkung vergleichend schließen, und bei Konstanzhaltung der Schutzkolloidkonzentration lassen sich die individuellen Eigenschaften der einzelnen Schutzkolloide ermitteln.

Der andere Punkt, die Herstellung immer gleichmäßig reproduzierbarer Sole, bereite größere Schwierigkeiten, die sich indes in befriedigendem Maße auch überwinden lassen. Einmal muß man sich auf ein und dasselbe Präparat, das von der gleichen Firma³⁸⁾ zu beziehen wäre, einigen. Die einzelnen im Handel erhältlichen Kongorubinpräparate besitzen, wie Wo. Ostwald auch besonders verfolgen konnte, von ihrer Herstellung her sehr verschiedenen Salzgehalt und sehr verschiedene Empfindlichkeit. Durch geeignete Reinigungsmethoden, z. B. Umkristallisieren aus Alkohol usw., kann man Reinheit und Empfindlichkeit stark beeinflussen. Dadurch, daß eine einzelne Firma sich der Mühe unterziehen würde, für spezielle medizinische Zwecke einen Farbstoff von genügender Reinheit herzustellen, wäre eine bedeutende Schwierigkeit überwunden. Fernerhin läßt sich zur gleichmäßigen Herstellung der Sole viel beitragen, wenn man folgendermaßen verfährt: 0,0500 g Kongorubin werden in einer Reibschale mit 0,5 ccm reinem, säurefreiem 96 prozentigen Alkohol 1 Minute lang zu einem homogenen Brei verrieben und unter weiterem Verreiben 49,5 ccm CO_2 -freies dest. Wasser zugegeben, so daß 50 ccm einer 0,1 prozentigen Lösung resultieren, die man verschlossen im Dunkeln aufbewahrt. Durch die geschilderte Operation erreicht man immer eine völlig gleiche, hohe Dispersion und eine leuchtend rote Farbe beim Verdünnen auf 0,01 Proz., während ohne die Vorbehandlung mit Alkohol oft mehr bläuliche Sole von völlig anderer Empfindlichkeit resul-

³⁶⁾ Koll.-Zeitschr. 26, 15 (1920).

³⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 27, 123 (1920).

³⁸⁾ Herr Prof. Dr. G. Schultz, der Entdecker des Kongorubins, dem wir für die Ueberlassung von Farbstoffproben zu Dank verpflichtet sind, schlägt in dieser Richtung die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfa), Berlin, vor.

tieren³⁹⁾. Das so bereitete Sol verwendeten wir erst 1 Stunde nach seiner Herstellung und ließen es nie älter als höchstens 10 Stunden werden.

Nachdem wir uns nun an einer Reihe von Schutzkolloiden, vornehmlich an Gelatine, von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt hatten, versuchten wir auch am Liquor cerebrospinalis die Schutzwirkung unter verschiedenen Bedingungen zu ermitteln. Dabei gingen wir von dem Gedanken aus, daß beim Kongorubinsol, das gegenüber der fällenden Wirkung der Eiweißkörper in hohen Verdünnungen und gegenüber einer solchen der Abbauprodukte vom Albumosentyp im Gegensatz zu Gold- und Mastixsol unempfindlich ist, die schützenden Eigenschaften der Liquorkolloide in den Vordergrund treten müßten. Aus den zahlreichen eingangs erwähnten Arbeiten wissen wir, daß normale und

pathologische Liquore sich in ihrem Gehalt an kolloiden Stoffen, wie Seifen, Stickstoffgruppen, z. B. in Form der Globulinfraktion bedeutend unterscheiden, so daß die Annahme nahelag, daß diese Unterschiede quantitativer und qualitativer Art sich auch in der Größe der ausgeübten Schutzwirkung äußern müßten. Zur Prüfung dieser Verhältnisse standen uns drei durch Lumbalpunktion erhaltene Liquore zur Verfügung. Der erste stammte von einem Manne, der weder anamnestic noch klinisch einen Hinweis auf durchgemachte oder vorhandene luische Erkrankung bot, der zweite von einem Tabiker (erstes Stadium) und der dritte von einem Patienten mit Lues cerebrospinalis. Die Versuchsanstellung, die der oben geschilderten entsprach, und die Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet:

	Normal		Tabes		Lues cerebr.	
	Kontrolle	Versuch	Kontrolle	Versuch	Kontrolle	Versuch
Kongorubinlösung, 0,1prozentig, ccm	1	1	1	1	1	1
Wasser, dest. "	8,65	7,65	8,65	7,65	8,65	7,65
Liquor "	—	1,00	—	1,00	—	1,00
Gesättigte KCl-Lösung "	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Umschlagszeit in Sekunden	30	41	32	66	33	110

Daraus ergibt sich folgendes: Während die Kontrollen an den einzelnen Tagen annähernd gleiche Umschlagszeiten aufweisen, zeigte normaler Liquor eine Verlängerung der Umschlagszeit um 11 Sekunden, der Liquor bei Tabes eine solche von 34 und bei Lues cerebrospinalis eine solche von 77 Sekunden. Die Reaktion der Liquore wurde mittelst Indikatoren (Neutralrot, Rosolsäure und Phosphatgemisch) kolorimetrisch geprüft und praktisch gleich 10^{-8} in allen Fällen gefunden. Wie zu erwarten war, hat also der Liquor bei Tabes und Lues cerebrospinalis gegenüber dem normalen einen ausgesprochenen Kolloideffekt ergeben und somit eine Anreicherung an Kolloidsubstanzen, die eine stark schützende Wirkung ausüben, erfahren.

Es liegt nicht im Bereich unseres Forschungsgebietes, die Verhältnisse so eingehend zu studieren, wie dies bei der Bedeutung der Erscheinung erforderlich wäre. Auch mögen vorliegende Zeilen lediglich als eine Anregung betrachtet werden, die das Interesse der Fachkreise auf das in anderen Fällen als gut brauchbar sich erweisende Kongorubin lenken sollen.

³⁹⁾ Auch kurzes Erwärmen und Abkühlen mag sich nach Wo. Ostwald's Versuchen zur Erzielung gleichmäßiger Sole empfehlen.

Es bleibt weiteren, eingehenderen Arbeiten vorbehalten, zu zeigen, ob mit der vorliegenden Methodik gegenüber der Lange'schen Goldsol- und der Emanuel'schen Mastixreaktion ein Vorteil gewonnen ist oder nicht. Alle wichtigen in Betracht kommenden Momente sind gestreift, Einzelheiten finden sich in den angezogenen Arbeiten Wo. Ostwald's und des Verfassers. Auch die ganze Versuchsmethodik, wie wir sie üben, ist mannigfacher Variationen fähig. Es ließe sich z. B. auch daran denken, anstelle des raschen, in wenigen Minuten erfolgenden Umschlags den langsamen zu setzen, um ähnlich wie bei der Bestimmung der Goldzahl darauf abzielen, diejenige Konzentration an Liquor zu ermitteln, welche den Umschlag des Kongorubins bei Gegenwart einer bekannten Menge Elektrolyt eben von rot nach violett zu verhindern vermag. Auch mag vielleicht der Zusatz des Liquors zur Elektrolytlösung anstatt zur Rubinlösung mit Rücksicht auf die kolloide Veränderung der Globulinfraktion beim Verdünnen mit salzarmer Lösung zu erwägen sein. Diese und ähnliche Untersuchungen aber müssen, wie erwähnt, weiteren Studien vorbehalten bleiben, die wir jedoch anderen überlassen müssen.

Die Polymerisation der Oele.

Von Hans Wolff (Berlin).

(Eingegangen am 4. Mai 1920.)

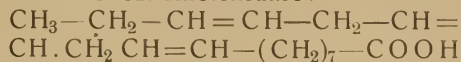
Die Polymerisation der Oele ist im letzten Jahrzehnt ein vielbearbeitetes und oft heftig umstrittenes Gebiet gewesen. Wissenschaftlich interessant und technisch wichtig bieten die Probleme, die dieses Thema in sich birgt, mancherlei Angriffspunkte. Trotz großer Fortschritte in der Kenntnis der Polymerisationserscheinungen sind aber keineswegs alle auftauchenden Fragen restlos gelöst, ja manches Problem ist, gerade erst erkannt, noch ohne Lösungsversuche geblieben. Da die Polymerisation der Oele und die Kolloidchemie manche Berührungspunkte aufweisen, sei es gestattet, an dieser Stelle kurz die wichtigsten Erscheinungen bei der Polymerisation der Oele zu schildern.

Wenn man von einer „Polymerisation“ der Oele spricht, so nimmt man eigentlich eine Erklärung vorweg, deren Berechtigung erst zu erweisen wäre. Denn unter Polymerisation versteht man bei den Oelen zunächst die Summe aller Veränderungen, die die Oele beim Erhitzen unter Ausschluß von Luftzutritt (Oxydation) erfahren, wobei Temperaturen anzuwenden sind, bei denen Zersetzungserscheinungen nicht auftreten (etwa bis 280—300°).

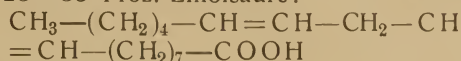
Die Bezeichnung dieser Veränderungen als „Polymerisation“ ist schon deshalb nicht ganz exakt, weil die Oele nicht einheitlicher Natur sind, sondern Gemische darstellen, und zwar zum Teil recht komplizierte. Sicher ist es, daß ein Teil der Komponenten dieser Gemische eine Veränderung nicht erleidet und demnach auch keine Polymerisation. Man dürfte daher auch nur von der Polymerisation bestimmter Komponenten der Oele sprechen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Nichtbeachtung dieses Punktes manches Teilproblem nicht deutlich erkennen und der Beachtung entgehen ließ, auch Mißdeutungen hervorrief. Dem allgemeinen Brauch folgend wollen wir aber auch hier die Gesamterscheinung der Veränderung der Oele beim Erhitzen schlechthin als „Polymerisation“ bezeichnen, sofern ausdrücklich nichts anderes bemerkt wird. Ferner werden wir uns zumeist auf die Oele beschränken, deren Polymerisation infolge ihrer großen praktischen Bedeutung für die Lack- und Firnisindustrie, am besten erforscht ist: Leinöl und Holzöl.

Zunächst sei kurz die Zusammensetzung dieser Oele angegeben:¹⁾

Leinöl: 35—45 Proz. Linolensäure:



25—35 Proz. Linolsäure:



15—20 Proz. Oelsäure

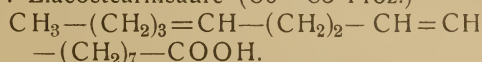
8—9 Proz. Gesättigte Fettsäuren

0,5—1,5 Proz. Unverseifbare Stoffe

4—5 Proz. Glycerinrest.

Unmittelbar polymerisationsfähig dürften nur die beiden Säuren mit 2 bzw. 3 Doppelbindungen sein, bzw. deren Glyceride.

Holzöl: Elaeostearinsäure (80—85 Proz.)



Oelsäure. Gesättigte Fettsäuren.

Glycerinrest (4—5 Proz.). Unverseifbare Stoffe

Hier kommt für die Polymerisation nur das Glycerid der sehr reaktionsfähigen Elaeostearinsäure in Frage. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß diese unter dem Einfluß des Lichtes sich ändert und unter intramolekularer Umlagerung zu einem festen Produkt führt, das äußerlich dem später zu besprechenden „Gerinnungsprodukt“ ähnlich, aber chemisch von ihm völlig verschieden ist.

Veränderung der Oele beim Erhitzen:

Sowohl Leinöl, wie Holzöl (wie auch andere „trocknende“ und „halbtrocknende“ Oele) verändern ihre äußeren Eigenschaften und ihre chemische Beschaffenheit beim Erhitzen auf höhere Temperaturen. Je niedriger die Temperatur ist, desto langsamer ist die Veränderung. Unter 160° ist beim Leinöl die Veränderung praktisch erst nach Tagen wahrzunehmen. Temperaturen über 300° sind für Polymerisationsversuche ausgeschlossen, da lebhaftere Zersetzung eintritt. Es bleibt also ein Spielraum von 140° etwa für die Polymerisation. (In der Technik werden meist Temperaturen von 220—280° angewendet). Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist beim Holzöl weitaus größer als beim Leinöl (s. u. Tab. I).

Die Veränderungen, die die Oele beim Erhitzen (gemeint ist stets: unter Luftabschluß) erleiden sind folgende: Erhöhung der Viskosität,

¹⁾ W. Fahrion, Die Chemie der trocknenden Oele (Berlin 1911).

des spez. Gewichtes, Abnahme der Jodzahl. Bei allen Oelen, außer dem Holzöl tritt auch Erhöhung des Brechungsexponenten auf. Dieser erleidet beim Holzöl anormalerweise eine Erniedrigung, jedoch nicht ausnahmslos; wie zahlreiche Versuche des Verfassers ergaben (s. u. Tab. IV). Verseifungszahl und Säurezahl erleiden nur geringe und wahrscheinlich unwesentliche Veränderungen. Die Veränderung der Säurezahl beim Leinöl ist immerhin oft eine deutlichere als beim Holzöl. Die augenfälligste Erscheinung beim Holzöl ist jedoch die nach einiger Zeit beim Erhitzen auftretende Gelatinierung. Falsch ist indessen die oft auftretende Behauptung, daß diese beim Leinöl niemals auftrete. In der Tat vermag man beim Leinöl auch bei genügend langem Erhitzen gelatinöse Polymerisations-

produkte herzustellen. Verfasser dieses gelang dies im Laboratorium z. B. durch zweitägiges Erhitzen im hohen Vakuum in zugeschmolzenem Rohr auf 250°, ohne daß Zersetzung beobachtet wurde. Auch in der Technik tritt gelegentlich bei zu langem Erhitzen Gelatinierung beim Leinöl ein. Immerhin handelt es sich um seltene Fälle unter außergewöhnlichen Umständen, die ein Uebersehen dieser — nicht wegzuleugnenden — Tatsache erklärlich machen, die technisch meist belanglos, für die wissenschaftliche Klärung der Polymerisationsfrage jedoch von hoher Bedeutung ist.

Für die geschilderten Veränderungen bei der Polymerisation des Leinöls und Holzöls seien als gutes Beispiel die von H. K r u m b h a a r gefundenen Zahlen angegeben [Tabelle I]²⁾.

Tabelle I. Leinöl.

Temperatur	Dauer des Erhitzens	Säurezahl	Verseifungszahl	Viskosität	Jodzahl	Brechungs-exponent	Spez. Gew.
	0 Std.	1,1	194,5	1,00*	175,0	1,479	0,924
200°	20 „	2,6	193,9	1,13	168,7	1,480	0,926
200°	40 „	3,4	194,8	1,35	160,1	1,482	0,929
260°	15 „	5,8	192,0	2,35	145,6	1,486	0,933
260°	30 „	7,4	191,1	7,96	108,0	1,489	0,946
300°	10 „	17,8	193,1	115,0	120,4	1,492	0,961
300°	20 „	40,0	191,2	—	76,3	1,496	0,970

Holzöl.

	0	2,0	193,2	2,5	160,3	1,515	0,942
200°	2 „	1,9	191,8	4,0	149,7	1,468	0,949
200°	4 „	1,9	190,1	80,5	134,5	1,446	0,954
260°	10 Min.	1,9	190,5	4,5	156,8	1,511	0,946
260°	20 „	1,9	189,1	112,0	145,2	1,504	0,957
300°	5 „	Gelatiniert mit Temperatursteigerung und Zersetzung					

*) Die Viskosität war nach Engler bestimmt und in Verhältniszahlen angegeben, indem die Viskosität des nicht erhitzten Leinöls = 1 gesetzt wurde.

Die augenfällige Erscheinung des Gerinnens beim Erhitzen von Holzöl hat manche Erklärungsversuche gezeitigt. Cloez³⁾ nahm eine Oxydation an⁴⁾⁵⁾. Daß dies falsch war, wurde bald erkannt, da die Gerinnung auch bei Ausschluß von Luft in gleicher Weise eintritt. Auch S. v. Schapringer's⁶⁾ Ansicht, daß die Oxydationsprodukte die Gerinnung katalytisch beschleunigen, ist unzutreffend nach W. Fahrion's

Ansicht. Dies kann Verfasser bestätigen, denn bei (unveröffentlichten) Versuchen war die Zeit bis zum Gerinnen annähernd die gleiche, sei es, daß die Erhitzung im Vakuum, in CO₂-Athmosphäre oder an der Luft erfolgte!

A. Kronstein versuchte dann die von ihm als „mesomorphe“ Polymerisation bezeichnete Reaktion auf das Holzöl anzuwenden. Bei dieser soll sich zunächst durch Zusammenlagerung ein „Zwischenprodukt“ bilden (1. Phase), das dann mit dem monomolekularen Ausgangsstoff in einer zweiten Phase reagiert und zur Bildung fester, unlöslicher Endprodukte führt.⁷⁾ Noch in letzter Zeit verfocht A. Kronstein⁸⁾ an Hand völlig un-

²⁾ H. Krumphaar, Chem.-Ztg. 1916, 937.

³⁾ Cloez, Compt. rend. 81, 69 (1875); 82, 501 (1876); 83, 943 (1876).

⁴⁾ W. Fahrion, Die Chemie der trocknenden Oele (Berlin 1911).

⁵⁾ Cloez, Compt. rend. 81, 69 (1875); 82, 501 (1876); 83, 943 (1876).

⁶⁾ S. v. Schapringer, Dissertation (Karlsruhe 1912).

⁷⁾ A. Kronstein, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4150 (1902); Seeligmann, Dissertation (Karlsruhe 1906).

zulänglicher von W. Fahrion⁹⁾ zurückgewiesener Versuche diese auch von S. v. Schapringer be-
fürwortete Hypothese. Auf diese soll hier nur
verwiesen werden, ebenso wie auf W. Fahrion's
schlagende Entgegnung.

Die Unhaltbarkeit der Theorie von der meso-
morphen Polymerisation des Holzöles scheint
aber Verfasser zur Evidenz erwiesen durch seine
eigenen Versuche und durch neuere von A. Morell.
Verfasser fand nämlich¹⁰⁾, daß die Gelatinierung
des Holzöles nicht zeitlich verknüpft ist mit
dem Unlöslichwerden. Er erhitzte Holzöl ge-
rade bis zum Gelatinieren und fand beim Ex-
trahieren der mit Sand zerkleinerten Gallerte
mit Aether, Benzol, Chloroform bis zu 85 Proz.
unverändertes Holzöl wieder. Spricht dies allein
schon gegen A. Kronstein's Ansicht, so noch
mehr die folgenden Versuche (loc. cit.) Aus
der zerkleinerten Gallerte wurden die ätherlös-
lichen Anteile nach Möglichkeit durch mehr-
faches Extrahieren entfernt. Der Rest wurde
nun durch Erwärmen in Leinöl gelöst. Bei ge-
wissen Konzentrationen (etwa 25 Proz.) an Holz-
öl-Unlöslichem erstarrte beim Erkalten das Ge-
misch zu einer Gallerte, ähnlich der Holzöl-
gallerte. Eine Reaktion im Sinne A. Kronstein's
ist hier nicht anzunehmen. (Der von A. Kron-
stein postulierte Unterschied der beiden Oele
in ihrer Polymerisationsweise fiel dann übrigens
auch fort!) Die Erklärung Verfassers war die
folgende:

Es bildet sich beim Erhitzen von Holzöl
ein Umwandlungsprodukt noch unbekannter
Natur, welches sich in einem Ueberschuß von
Holzöl, wie auch von Leinöl kolloid löst. Das
Festwerden tritt bei bestimmten Temperaturen
bei gewisser Anreicherung an Umwandlungs-
produkt ein. Es ist eine Gelatinierung der kol-
loiden Lösung. Das Produkt der Polymerisation
(d. h. des Erhitzens; s. o.) ist nicht einheitlich,
der Vorgang vollzieht sich nicht immer in
gleicher Weise.

Zu dem Schlusse, daß das Polymerisations-
produkt des Holzöles nicht einheitlicher Natur
sei, gelangte Verfasser auf Grund einiger Ver-
suche, bei denen aus dem unlöslichen Teil der
Holzölgallerte durch fraktionierte Verseifung und
Ausschüttelung mit Natriumkarbonat verschiedene
Fettsäuren mit höherem, wie auch niederem
Molekulargewicht als dem der Elaeostearinsäure

ermittelt wurden. W. Fahrion hält diese für nicht
wesentliche Produkte von Nebenreaktionen.
Sehr interessant und wichtig, wenn auch von
ihm selbst z. T. sicher falsch gedeutet, sind Ver-
suche von C. L. Schumann¹¹⁾. Er erhitzte
Holzöl-Naphtalinmischungen z. B. 24 Stunden
auf 200° und extrahierte das flüssige Reaktions-
produkt mit absol. Alkohol und Petroläther.
Das Unlösliche ergab doppeltes Molekulargewicht
wie das Holzöl (1711 und 1755, berechnet 1778)
und halbe Jodzahl (86, berechnet 85,4). Die
Fettsäuren desgleichen 544 und 560 statt be-
rechnet 564 für Mol.-Gew. und 90 statt be-
rechnet 89,3 für die Jodzahl.

Würde die Menge des Holzöls auf 3 Teile
zu 1 Teil Naphthalin erhöht, so trat beim Er-
hitzen Gelatinierung ein, ebenso wenn in dem
ersten Versuch 15 Proz. des Naphthalins abde-
stilliert wurden. Das durch Extraktion gewon-
nene Produkt mit doppeltem Mol.-Gewicht war
noch flüssig, erstarrte aber fast augenblicklich
beim Erhitzen auf 200°. Lösungen in Benzol
oder Chloroform schieden unlösliche Gele aus,
die weder durch Erwärmen noch durch weitere
Zugabe von Lösungsmittel in Lösung zu bringen
waren. K. Schumann deutet nun sein Reak-
tionsprodukt als „Zwischenprodukt“ im Sinne
A. Kronstein's und erklärt die Gerinnung als
mesomorphe Reaktion. Wie bereits W. Fahrion
erwiderte¹²⁾, ist das letztere ausgeschlossen, da
bei A. Kronstein's mesomorpher Polymeri-
sation ja Zwischenprodukt mit monomolekularem
Ausgangsprodukt reagieren soll. Bei K. Schu-
mann's Versuchen aber das isolierte sogenannte
„Zwischenprodukt“ für sich allein gelatiniert.

Viel ungezwungener erklärt sich K. Schu-
mann's Versuchsreihe, durch die Annahme, daß
sein Zwischenprodukt das Endprodukt und die
Gelatinierung ein kolloider Vorgang, nicht eine
eigentliche Polymerisation ist. Dafür spricht
auch das Verhalten in Lösungsmitteln, nicht
weniger als das Verhalten der Naphthalin-
mischungen. Es ist auch nicht ausgeschlossen,
daß kleine Mengen unveränderten Holzöles noch
zugegen waren. Die bei der kolloiden Be-
schaffenheit des Polymerisationsproduktes diesem
sehr schwer zu entziehen sein werden¹³⁾.

¹¹⁾ C. L. Schumann, Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 5
(1916).

¹²⁾ W. Fahrion, Chemische Umschau auf dem
Gebiete der Fette usw. 1917, Heft 8, 9, 11 und 1918,
2—8 (umfassendste und bedeutendste Arbeit auf dem
vorliegenden Gebiet!)

¹³⁾ Verfasser kann sich nicht versagen, an dieser
Stelle seiner Ansicht Ausdruck zu geben, daß A. Kron-
stein's ganze Theorie von der mesomorphen Poly-

⁹⁾ A. Kronstein, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49,
722 (1916).

⁹⁾ W. Fahrion, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49,
1194 (1916).

¹⁰⁾ H. Wolff, Farben-Ztg. 18, 1171 (1913).

Nicht weniger interessant sind A. Morell's¹⁴⁾ Versuche, der Leinöl 28—60 Stunden auf 280° im CO₂- oder H-Strom erhitzt und Holzöl 20 Minuten auf 290°. Die Oele waren dann wenig löslich in Azeton, aber noch löslich in Petroläther. Die in Azeton unlöslichen Anteile hatten beim Leinöl (Mol.-Gew. ursprünglich 805) Mol.-Gew. von 1788—2517, beim Holzöl war das Mol.-Gew. ungefähr verdoppelt.

Aus den Eigenschaften der Blei- und Bariumsalze der aus dem Azetonunlöslichen isolierten Fettsäuren schließt A. Morell aber, daß neben der Polymerisation noch Verschiebungen im Bindungszustande eingetreten sind, sei es durch Ringbildung, sei es durch Aenderung der Stellung der Karboxylgruppe. (Diese Ansicht deckt sich z. T. mit der des Verfassers, daß die Veränderung des Holzöls beim Erhitzen keine „reine“ Polymerisation sei; s. o.)

Die Versuche von K. Schumann und A. Morell beweisen zwar, daß die Veränderung des Leinöls und Holzöls beim Erhitzen tatsächlich zu Polymerisationsprodukten führt, sie schließen aber nicht die Ansicht des Verfassers aus, daß es sich nicht um reine Polymerisation (im eigentlichen Sinne) handelt, sondern daß verschiedene Reaktionen nebeneinander herlaufen (wie auch A. Morell annimmt). Erstens sprechen dafür beim Holzöl die vom Verfasser aufgefundenen Säuren verschiedenen, auch niedrigeren Molekulargewichtes, dann aber auch das eigenartige Verhalten des Brechungskoeffizienten des erhitzten Holzöls¹⁵⁾. Im allgemeinen entspricht ein höherer Brechungskoeffizient einer höheren Jodzahl bei den Oelen. Allein das Holzöl macht eine Ausnahme. Als Beispiel seien folgende Daten aufgeführt:

Als Grund hierfür nimmt W. Fahrion die von anderen Oelen abweichende Stellung der

Tabelle II.

	Jodzahl	Brechungskoeffizient bei 25°
Olivenöl	83	1,407
Kottonöl	108	1,471
Mohnöl	150	1,477
Leinöl	175	1,480
Holzöl	160	1,510

Doppelbindungen an. Eigenartiger aber noch als die ungewöhnliche Höhe des Brechungsexponenten des Holzöls ist dessen Verhalten bei der „Polymerisation“. Während sonst ausnahmslos die polymerisierbaren Oele mit steigender Polymerisation (erkennbar am Sinken der Jodzahl) eine Erhöhung des Brechungsexponenten erfahren, ist es beim Holzöl umgekehrt, worauf zuerst W. Fahrion auf Grund von Zahlen S. v. Schapringer's aufmerksam machte¹⁶⁾. Indessen ist die Erniedrigung des Brechungsexponenten keine unbedingt eintretende Erscheinung, wie Verfasser zeigen konnte¹⁷⁾ [s. Tab. IV]. Die Ansicht H. Krumhaar's¹⁸⁾, daß das Sinken des Brechungsexponenten das normale sei und nur beim Leinöl durch stärkere Säurebildung und den höheren Brechungsexponenten der freien Säuren eine Erhöhung des Brechungsindex bei der „Polymerisation“ eintrete, ist abwegig: Erstens ist die Erhöhung des Brechungsexponenten bei der Polymerisation (nicht nur bei Oelen) allgemein. Zweitens haben die freien Säuren ganz allgemein niedrigeren Brechungsindex als die Glyceride. Für das letztere Moment verweise ich auf die Tabellen z. B. von Lewkowitsch. Für das erstere seien hier Beispiele angeführt aus z. T. unveröffentlichten Versuchen des Verfassers: Die Brechungsexponenten n_D (20°).

Tabelle III.

	Mohnöl	Sonnenblumenöl	Perillaöl	Waltran	Menhadenöl
Ursprünglich	1,4784	1,4741	1,4843	1,4734	1,4832
10 Std. auf 260°	1,4834	1,4762	1,4897	1,4866	1,4902
15 „ „ 260°	1,4862	1,4775	1,4922	1,4902	1,4987

(Spätere Untersuchungen an Holzölen an zahlreicherem Material ergaben indessen, daß

merisation auf recht schwachen Füßen steht und daß auch beim Styrol (A. Kronstein's Paradigma) ähnliche kolloidchemische Vorgänge eintreten wie beim Holzöl. Eine Nachprüfung in diesem Sinne wäre sehr erwünscht.

¹⁴⁾ A. Morell, Journ. Chem. Ind. 1915, 105.

¹⁵⁾ W. Fahrion, Farben-Ztg. 18, 2418 (1913); s. a. Fußnote 12.

die Erniedrigung des Brechungsindex des Holzöls beim Erhitzen weit häufiger vorkommt als die Erhöhung.)

Zweifellos ist also die Erniedrigung des Brechungsindex bei der „Polymerisation“ des Holzöls ein Ausnahmefall, dessen Ursache noch

¹⁶⁾ W. Fahrion, Farben-Ztg. 18, 2418 (1913).

¹⁷⁾ H. Wolff, Farben-Ztg. 21, 1302 (1916).

¹⁸⁾ H. Krumhaar, Chem.-Ztg. 1916, 937.

Tabelle IV. Holzöl.

auf 200° erhitzt Minuten	I	II	III	IV	V	VI	VII
0	1,5058	1,5063	1,5156	1,5060	1,5167	1,5080	1,5070
10	1,5058	1,5070	1,5156	1,5063	1,5164	1,5075	1,5070
20	1,5078	1,5105	1,5142	1,5071	1,5089	1,5089	1,5085
30	1,5105	1,5160	1,5127	1,5099	1,5105	1,5105	1,5107

aufzuklären ist. Daß er nicht unmittelbar mit dem eigentlichen Polymerisationsvorgang verknüpft erscheint, geht wohl schon aus dem wechselnden Verhalten des Brechungsindex hervor. Auch H. Krumphaar's Untersuchungen scheinen mir das zu beweisen (s. Tab. I). Er fand beim Erhitzen auf 200° bei einer Jodzahl von 149,7 (nach 2 Stunden) $n = 1,468$; beim Erhitzen desselben Oeles auf 260° nach 20 Minuten bei einer Jodzahl von 145,2, $n = 1,504$. Also bei nahezu gleicher Jodzahl, das heißt auch bei gleichem Polymerisationsgrad sehr verschiedene Brechungsexponenten!

Hierdurch wird die oben ausgesprochene Ansicht, daß der Polymerisationsverlauf des Holzöls nicht immer der gleiche sei, gestützt. Sicher sind Konstitutionsänderungen und vielleicht auch Molekülsplaltungen ein integrierender Bestandteil der Holzöl-Polymerisation.

Daß übrigens auch beim Leinöl die Reaktion nicht stets in gleicher Weise verläuft, dafür sprechen ähnliche Beobachtungen: H. Krumphaar fand bei einer Jodzahl von 120,4 $n = 1,492$; bei einer Jodzahl von 108,0 (bei niedrigerer Temperatur), also bei einer weitergehenden Polymerisation eine geringere Aenderung $n = 1,489$; die Differenzen gegen ursprünglich sind 0,013 im ersten, 0,010 im zweiten Fall). Wichtiger aber ist die Tatsache, daß bisweilen Standöle, d. h. polymerisierte Leinöle mit Farben vermischt eindicken, ja sogar gallertig erstarren, während dies im allgemeinen nicht der Fall ist (sonst wären sie ja unbrauchbar für die Lack- und Farbenindustrie). Die Vermutung, daß auch hier kolloide Lösungen vorliegen und die Farben als Fällungskolloide wirken, hat Verfasser schon früher ausgesprochen: Die Möglichkeit, daß chemische Reaktionen zwischen Farbe und Oel, insbesondere Seifenbildung die Ursache des Verdickens ist, trifft sicher nicht immer zu, denn gerade gewisse chemisch indifferente Tonarten, die kalkfrei und selbst durch kochende Salzsäure kaum angreifbar waren, führten bei einzelnen erhitzten Leinölen sowohl, wie auch bei Holzölen zu einer Koagulation.

Theoretisch ist ja beim Leinöl schon durch das Vorhandensein zweier mehrfache Doppel-

bindungen enthaltender Säuren (der Linol- und der Linolensäure) die Möglichkeit zahlreicher verschiedenartiger Polymerisationsprodukte gegeben. Verschiedenheit der Erhitzungstemperatur, Schnelligkeit des Anheizens dürfte hier eine große Rolle spielen. Der Forschung steht bei diesem Punkt gerade ein wissenschaftlich, wie technisch bedeutendes weites Feld offen.

Das Studium der Holzölpolymerisation ist technisch deshalb von großer Wichtigkeit, weil die charakteristischste Erscheinung der Polymerisation, die Gelatinierung, die Verarbeitung des Holzöles in der Lackindustrie schwierig macht. Die Verhältnisse liegen, kurz geschildert, so: Holzöl trocknet nicht glatt wie Leinöl auf, sondern matt, mit „eisblumenartigen“ Strukturen. Nur erhitztes Holzöl ist daher technisch verwendbar. Die Gerinnung muß aber vermieden werden. Von den Mitteln, die hierfür verwendet werden, seien die wichtigsten genannt:

Mischung mit Leinöl, wobei aber der Holzölgehalt recht beschränkt ist (s. o.), etwa auf 30 Proz. Ebenso wirkt Zusatz von Kolophonium. Nach H. Krumphaar soll die freie Harzsäure der wirksame Teil sein. Freie Fettsäuren wirken ähnlich. Nach Verfassers Ansicht dürfte die Wirkung darauf beruhen, daß freie Fettsäuren und Kolophonium ein gutes Lösungsmittel sind¹⁹⁾. (So wird z. B. auch bei Mischungen von Leinöl mit nicht genug abdestillierten Kopalen, die in der Lackfabrikation die typische Gelbildung (sog. „Fladen“) ergeben, die Gelatinierung durch die gleichen Mittel vermindert oder aufgehoben). Auch Naphthensäuren²⁰⁾ wirken ähnlich, wenn auch schwächer. Größere Zusätze von Kumaronharz und hochsiedenden Mineralölen sind Mittel von nicht immer genügender Sicherheit; sie machen auch die Aufstriche klebend und schlecht trocknend. Terpene mit hohem Siedepunkt wirken sehr gut²¹⁾. Daß hierbei indessen die in solchen ätherischen Oelen enthaltenen Peroxyde das wirksame Agens sind, wie H. Krumphaar

¹⁹⁾ Die stärkere Säurebildung beim Leinöl (s. o.) dürfte mit einer Verhinderung der Koagulation beim Leinöl sein.

²⁰⁾ D. R. P. 253 845.

²¹⁾ D. R. P. 257 601.

meint, ist noch nicht erwiesen, allerdings auch nicht ganz von der Hand zu weisen, denn beim Kochen mit Sikkativen und der dabei stets eintretenden Bildung von Oxydationsprodukten, sei es auch in geringer Menge, wird die Gelatinierung ebenfalls verzögert. Daß Naphthalinzusätze in größerer Menge die Gelatinierung aufheben, sahen wir oben aus K. Schuman's Versuchen. Anilin und aromatische Amine tun es gleichfalls²²⁾, sind aber des Geruchs und der Hinderung des Trocknens wegen technisch kaum verwendbar.

Bereits erstarrtes Holzöl läßt sich (aber nicht immer mit Sicherheit) durch Erhitzen mit trocknenden Oelen (Leinöl, Mohnöl, Nußöl und Kolophonium wieder verflüssigen²³⁾. Auch bei vorsichtigem Erhitzen bis auf über 300° soll dies gelingen. (Gelingt nach Verfasser nur in

kleinem Maßstabe, auch dann nicht immer.) Praktisch sind diese Methoden indes kaum zu gebrauchen.

Wie bereits eingangs ausgeführt, ist die Polymerisation des Leinöls und des Holzöls am besten studiert. Von den anderen in Betracht kommenden Oelen sind wenig Daten zu finden. Sie schließen sich in ihrem Verhalten dem des Leinöls eng an, insbesondere gilt dies von dem Mohn- und dem Nußöl, die ja überhaupt dem Leinöl chemisch sehr nahe stehen.

Sollten diese Zeilen dazu anregen, die Polymerisation der Oele, insbesondere nach der kolloidchemischen Seite hin, weiter zu studieren, dann wäre ihr Ziel erfüllt!

²²⁾ D. R. P. 246 443.

²³⁾ D. R. P. 114 400.

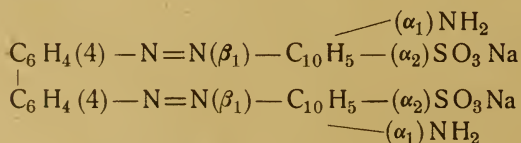
Das färberische Verhalten des Kongorubins.

Von R. Haller (Großenhain).

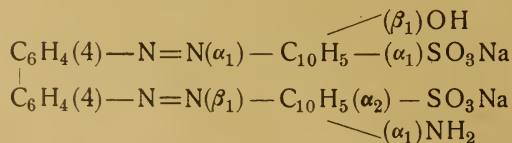
(Eingegangen am 1. Juli 1920.)

Vor kurzer Zeit veröffentlichte Wo. Ostwald eine Arbeit¹⁾, in welcher er, durch eine Mitteilung von W. Schuleman aufmerksam gemacht, gewissermaßen als Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über Indikatoren²⁾, die Resultate von Versuchen mit dem Kongorubin (A) mitteilte.

Das Kongorubin ist ein dem Kongorot nahestehender Farbstoff mit substantiven Eigenschaften.



Kongorot.



Kongorubin.

Genau wie beim Kongorot verändert sich die Farbe des Kongorubins bei Zusatz von Säure in Blau durch Bildung der freien Farbsäure. Ueberschuß von Säure flockt die blaue Verbindung vollkommen aus. Im Verlauf der Untersuchungen zeigten sich eine Anzahl von Erscheinungen, welche Ostwald nicht allein auf

konstitutionschemische Vorgänge zurückzuführen dürfen glaubt. Es zeigte sich nämlich, daß eine ähnliche Veränderung wie mit Säure auch von Neutralsalzen in der Kongorubinlösung hervorgerufen wird, ja sogar Na_2CO_3 und merkwürdigerweise auch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bewirkten denselben Umschlag von Rot nach Blau bzw. Blauviolett. In den letzten Fällen kann die Farbsäure keinesfalls gebildet werden. Ebenso merkwürdig ist unter anderem auch, daß eine mit wenig Säure nach Blau umgeschlagene Kongorubinlösung beim Erhitzen ihre ursprüngliche Farbe regeneriert und daß derselbe Rückschlag auch durch Zusatz von Alkohol erreicht werden kann. Ja, Eingießen der blauen Lösung in einen großen Ueberschuß von Wasser genügt, um den Umschlag von Blau nach Rot auszulösen. Geringe Mengen von Schutzkolloiden wiederum verzögern den Umschlag bei Zusatz von Säuren oder Salzen ganz erheblich.

Aus der Gesamtheit dieser Erscheinungen, ich habe nur die auffälligsten herausgegriffen, betreffs weiterer Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen, schließt nun der Verfasser, daß die verschiedenen Farbumschläge kolloidchemischer Natur und als Aenderungen des Dispersitätsgrades aufzufassen seien.

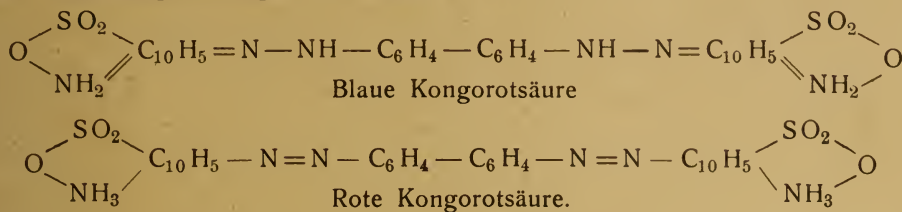
Es darf an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß Hantzsch³⁾ anlässlich der früheren

¹⁾ Kolloidchem. Beih. 10, 179 (1919).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 10, 97 (1912); Kolloidchem. Beih. 2, 409.

³⁾ A. Hantzsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 48, 158; Koll.-Zeitschr.

Untersuchungen Ostwald's über die Indikatoren⁴⁾ den Standpunkt vertrat, daß ähnliche Farbumschläge, die er an Lösungen des Kongorots beobachtete, auf Grund von konstitutionschemischen Veränderungen erfolgen. Er nimmt



Er hat beide Modifikationen der Kongorotsäuren hergestellt, wobei vor allen Dingen die Darstellung der roten Säure mittelst des Pyridinsalzes von Interesse ist.

Es verdient hier hervorgehoben zu werden, daß Ostwald keineswegs etwa die Beteiligung konstitutionschemischer Vorgänge leugnet, vielmehr das Parallelllaufen von Dispersitätsänderungen anerkannt wissen will. Es hat dieses Verlangen Berechtigung, da diese Anschauung auf experimentellem Wege gestützt werden kann. Es stellte sich nämlich im Laufe der Untersuchungen heraus, daß, während alle roten Lösungen bei der Dialyse in verhältnismäßig kurzer Zeit und in bedeutenden Mengen die Membranen passierten, ein Durchtreten der blauen Lösungen niemals beobachtet werden konnte.

Ich hatte nun gehofft, durch Verfolgung der Vorgänge beim Färben von Gespinnstfasern mit Kongorubin, weitere Anhaltspunkte für die eine oder andere Auffassung beizubringen, abgesehen davon, daß eine vergleichende Untersuchung der färbischen Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen als solche von Interesse sein dürften. Gleich bei Beginn der Untersuchungen wurde eine bemerkenswerte Beobachtung gemacht, die geeignet war, für die Ostwald'sche Anschauung über die Ursache des Farbumschlages zu sprechen.

Eine kalt hergestellte Lösung von 1 ‰ Kongorubin zeigt eine violette Farbe; erwärmt man, so schlägt die Farbe nach rot um. Verdünnt man je 2 ccm der kalt und warm hergestellten Lösung des Farbstoffes mit je 10 ccm Wasser und versetzt jede dieser Lösungen mit 1 ccm MgSO_4 (12,03 g per 1 Liter), so wird man beobachten, daß die kalt hergestellte Lösung nach Zusatz des Neutralsalzes ihre Farbe sofort in Blau verändert, während dieser Umschlag bei der warm hergestellten Lösung (die aber wohl bemerkt wieder auf Zimmertemperatur

an, daß neben der blauen Form der Kongorotsäure, eine rote bestehe, die mit der blauen isomer, sich von ersterer durch chinoide Bindung unterscheide:

abgekühlt war) erst nach geraumer Zeit erfolgt. Die Erklärung für diese Erscheinung kann nur in der Weise gegeben werden, daß erstere Lösung den Farbstoff in niedriger Dispersität enthält als die zweite. Im ersten Fall bedarf es nur eines geringen Anstoßes zum Uebergang in den Zustand noch niedriger Verteilung und damit die Farbänderung in Blau. Bei dem höheren Dispersitätsgrad der Teilchen des Farbstoffes in der warm hergestellten Lösung muß diese Veränderung der Dispersität längere Zeit in Anspruch nehmen. Die ultramikroskopische Untersuchung hat diese Vermutung auch vollauf bestätigt.

Färbt man in einer Kongorubinlösung von 0,1 Proz. lose, gebleichte Baumwolle in der Weise, daß man die Faser mit der kalten Lösung des Farbstoffes in Berührung bringt, die Temperatur langsam zum Siedepunkt erhöht, einige Zeit in diesem Zustande beläßt, und die Faser in der Flotte erkalten läßt, so resultiert eine rubinrote Färbung mittlerer Intensität.

Verwendet man, wie das beim Färben im großen üblich ist, einen Zusatz von Neutralsalzen, wie NaCl , Na_2SO_4 oder auch von Na_2HPO_4 , so wird das Resultat eine von der oben erwähnten wesentlich sattere Färbung sein, die sich aber von der ohne Salzzusatz hergestellten nur durch eine viel blautichigere Nuance unterscheidet.

Färbt man in der oben gekennzeichneten Weise unter Zusatz von beispielsweise NaCl , so verändert sich die Farbe der Lösung beim Salzzusatz in Blauviolett, um beim Erhitzen wiederum eine rubinrote Farbe anzunehmen. Auch die in der Flotte sich befindliche Baumwolle ist in der Hitze noch rubinrot gefärbt. Wäscht man dieselbe aber mit destilliertem Wasser aus, so beobachtet man einen langsam an Intensität zunehmenden Umschlag nach Blau und bald wird sich die Faser tief blauviolett gefärbt haben.

⁴⁾ Loc. cit.

Diese Resultate sind nun absonderlich und mit den Erfahrungen der Färberei im allgemeinen nicht in Einklang zu bringen. Die Erscheinungen wurden aber noch mannigfaltiger, als ich infolge eines Gedankenaustausches mit Wo. Ostwald über das vorliegende Thema auf weitere, merkwürdige Tatsachen aufmerksam wurde. Ostwald konnte nämlich bei der Wiederholung meiner Versuche über das färbische Verhalten meine Beobachtungen des Blauerwerdens von Kongorubin-färbungen, hergestellt unter Zusatz von NaCl, nicht voll bestätigen. Er benützte als Substrat Filtrierpapier, sowie Baumwollgespinnst und erhielt Färbungen, welche beim Auswaschen ihre Nuancen in keiner Weise änderten.

Ich wiederholte nun meine Versuche in der Weise, daß ich Filtrierpapier, etwas gebleichten Baumwollkattun, dann auch etwas von der zu meinen früheren Versuchen verwendeten losen Baumwolle gemeinsam in einer mit NaCl versetzten Kongorubinlösung von 0,1 Proz. in der gewöhnlichen Weise färbte. Beim Auswaschen zeigte sich nun folgendes: Das Filtrierpapier hatte sich rubinrot gefärbt und veränderte die Nuance beim Auswaschen in keiner Weise. Der Kattun verhielt sich, soweit das Gewebe intakt war, ebenso; an den Kanten, wo durch Abreißen eine Zerfaserung des Fadens stattgefunden hatte, war nach dem Auswaschen eine intensive blauviolette Färbung festzustellen, die sich von der rubinroten Färbung des Gewebes selbst deutlich unterschied. Die lose Baumwolle veränderte ihre rubinrote Farbe, analog den früheren Versuchen, in Blauviolett.

Von dem verwendeten Kattun zerfaserte ich nun etwas so weitgehend wie möglich und wiederholte den Färbeversuch dieser losen Masse gemeinsam mit einem Stückchen des unveränderten Gewebes. Beim Auswaschen nahm die zerzupfte Baumwolle wiederum die blauviolette Farbe an, wogegen das Gewebe bis auf die Kanten rein rubinrot blieb.

Die Deutung dieser Erscheinungen ist nun nicht leicht. Wo. Ostwald, mit welchem ich mich diesbezüglich in Verbindung setzte, ist geneigt, abgesehen von der Wirkung der größeren Oberfläche der losen Baumwolle, die Erscheinung auf die bessere und vollständigere Aufquellung der losen Fasern im Gegensatz zu denen im engeren Verbande des Gespinnstes und Gewebes zurückzuführen. Nun ist aber, was letzteres Argument anbelangt, nicht recht einzusehen, warum gerade Filtrierpapier, das doch einer absolut ungehinderten Quellung fähig

ist, nicht auch in derselben Weise den Umschlag gibt.

Mir erscheint vielmehr die Wirkung der wesentlich vergrößerten Oberfläche für die Erscheinung ausschlaggebend zu sein. Man könnte zwar dann voraussetzen, daß wenn die Oberfläche eine solche Rolle spielt, eine Veränderung der Nuance weniger die Folge sein sollte, als vielmehr eine Erhöhung der Intensität der Färbung, veranlaßt durch energischere Adsorption des Farbstoffes. Tatsächlich gelingt es aber nicht, bei mehrfach wiederholten Färbeoperationen mit stets erneuerten Farbstoffmengen eine Kattunprobe vollkommen blauviolett zu färben. Man wird stets an den Rändern eine blauviolette Färbung von allerdings zunehmender Intensität beobachten, während die übrigen zusammenhängenden Partien des Gewebes ein nach jeder Färbung satteres Rubinrot zeigen.

Ich neige mehr der Ansicht zu, daß beim Versetzen einer Kongorubinlösung mit Elektrolyten, sich zwei Anteile des Farbstoffes bilden, der eine von niederem Dispersitätsgrad, der andere von höherer Zerteilung. Ersterer wird von den fein zerteilten Fasern intensiver adsorbiert wie der andere. Tatsächlich erkennt man bei der mikroskopischen Untersuchung deutlich, ganz besonders scharf bei Verwendung von Viskoseseide als Substrat, daß unter der blauen oberflächlichen Färbung, die rote deutlich durchscheint. Zuerst hat also der Anteil höherer Dispersität die Faser mit roter Farbe durchdrungen zur Intussuszeptionsfärbung, worauf Apposition der blauen, niedriger dispersen Modifikation stattgefunden hat.

Diese Anschauung wird auch noch weiter gestützt durch folgende Versuchsergebnisse. Versetzt man eine 1‰ Kongorubinlösung mit einem großen Ueberschuß von NaCl und filtriert, so wird man ein rotes Filtrat und einen zunächst noch violett gefärbten Niederschlag erhalten. Auf dem Filter mit H₂O behandelt, geht dieser Niederschlag mit blauvioletter Farbe kolloid in Lösung. Flockt man diese letzte Lösung wiederum mit NaCl aus, filtriert wiederum, so wird zwar wieder ein rotes Filtrat resultieren, dessen Intensität aber im Vergleich zu dem ersten viel geringer geworden ist. Setzt man dieses Auflösen und Fällen der Flockung noch einige Male fort, so wird man nach etwa fünfmaliger Wiederholung ein farbloses Filtrat und einen rein blauen Niederschlag erhalten. Man hat also in dieser Weise die beiden durch NaCl-Zusatz entstandenen dispersen Phasen getrennt. Daß das rote Filtrat Anteile nie-

derer Dispersität enthält, geht daraus hervor, daß Zusatz von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dort weiter eine rein rote Flockung hervorruft.

Ein weiteres Argument für die Existenz von zwei Phasen verschiedenen Dispersitätsgrades in der mit NaCl versetzten Lösung des Kongorubins dürfte in der folgenden Erscheinung zu erkennen sein:

Versetzt man genannte, infolge des Elektrolytzusatzes nach Blauviolett umgeschlagene Farbstofflösung mit chemisch reinem BaSO_4 und schüttelt gut durch, so wird man nach dem Absetzen einen blaugefärbten Bodensatz und eine rote überstehende Lösung beobachten. Das BaSO_4 hat also den höher dispersen, roten Anteil der Farbstoffteilchen in Lösung gelassen, den blauen dagegen vollkommen adsorbiert. Die Erscheinung ist sehr prägnant und meiner Ansicht nach überzeugend. Diese selektive Adsorption dürfte meiner Ansicht nach berufen sein, in ähnlichen Fällen, gute Dienste zu leisten, wo es sich darum handelt, disperse Phasen verschiedenen Zerteilungsgrades voneinander zu trennen und die analog wirkenden Ultrafiltrationsmethoden wirksam zu unterstützen.

Wir können daher annehmen, daß die merkwürdige Erscheinung der unterschiedlichen Färbung von loser Baumwolle und Baumwollgewebe rein dispersoidschemische Ursachen hat und auf Wirkung der außerordentlich vergrößerten Oberfläche der losen Faser zurückzuführen ist, welche den niedrig dispersen Anteil adsorbiert.

Die dunkelblauviolette Färbung, welche resultiert, ist meiner Ansicht nach die Folge eines optischen Effektes, entstanden durch Ueber-einanderlagerung der Intussuszeptionsfärbung der rein roten hochdispersen Phase und die Appositionsfärbung der blauen niedriger dispersen Phase.

Daß diese Differenzierung der Nuancen der beiden Phasen entsteht, liegt lediglich in der Natur des Farbstoffs und entzieht sich vorläufig die Ursache dieser Erscheinung unserer Erkenntnis.

Ich konnte ja früher schon nachweisen⁵⁾, daß jede substantive Färbung eine Kombination von Intussuszeptionsfärbung und von Appositionsfärbung ist, entsprechend dem verschiedenen Dispersitätsgrade der den Teilchen der substantiven Farbstoffe in Lösung eigen ist. Im Falle des Kongorubins ist nun, wie wir gesehen haben, für die Teilchen niedriger Dispersität die blaue Farbe, für die höherer Dispersität die rote Farbe eigen. Beim Kongorot wiederum

wird man, trotzdem auch hier dieselben Unterschiede im Zerteilungsgrad der Teilchen in Lösung bestehen, das dem Kongorubin eigentümliche Verhalten deshalb nicht beobachten können, weil den verschiedenen Dispersitäten keine verschiedenen Farben zukommen.

Ostwald machte mich darauf aufmerksam, daß eine solche blauviolette Färbung durch andauerndes Kochen, oder sogar durch bloßes Einlegen in warmes Wasser nach und nach wieder in Rot übergehe. Er schließt daraus, daß die Färbung nur locker mit der Faser verbunden, eine reversible Farbstoffaufnahme zeige.

Das sei vollkommen zugegeben; dieses sogenannte „Bluten“ ist nun eine Eigenschaft der großen Mehrzahl aller substantiven Farbstoffe und die Ursache dieser Erscheinung liegt wiederum in der Reversibilität der Appositionsfärbung. Da letztere hauptsächlich dann zustande kommt, wenn man die Dispersität der Phasen durch Elektrolytzusätze verringert, so daß die Anteile niedriger Dispersität sich auf der Faser äußerlich ablagern, so wird man stets ein gewisses Bluten von substantiven Färbungen beobachten können, da der durch Salzzusatz zum Färbebad in größerer Form außen abgelagerte Anteil der Färbung in reinem H_2O wieder mit höherem Dispersitätsgrade in Lösung geht. Daß dem so ist, geht klar aus der Tatsache hervor, daß normale Färbungen mit substantiven Farbstoffen in elektrolythaltigem Wasser niemals bluten. Kocht man eine in substantiven Farbstoffen gefärbte Baumwollprobe mit einer solchen, aber ungefärbten, so wird man beobachten, daß sich auch die erst ungefärbte Probe langsam anfärben wird, und zwar dauert die Zunahme der Färbungsintensität so lange, bis sich zwischen beiden Proben eine annähernd gleichmäßige Nuance eingestellt hat. Auch hier löst sich die Appositionsfärbung zum größten Teil von der Faser um, wie mikroskopische Untersuchungen dargetan haben, auf der erst ungefärbten Faser Intussuszeptionsfärbung hervorzurufen. Es ist derselbe Vorgang, den wir beim Kongorubin beobachten; eine nach der Färbungsoperation ausgewaschene, blauviolette Probe, mit einer ungefärbten längere Zeit gekocht, gibt mit der letzteren eine rein rubinrote Färbung, wobei beim Auswaschen weder bei der einen noch bei der anderen Färbung Umschlag nach Blau zu beobachten ist.

Man beobachtet nun aber, daß eine nach dem Auswaschen blauviolette Färbung beim Trocknen wieder rubinrot wird. Dieselbe Aenderung wird durch Einlegen in Alkohol bewirkt.

⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 20, 127 (1917).

Auch hierfür müssen wir Aenderungen im Dispersitätsgrad verantwortlich machen. Wir kennen nun aber verschiedene analoge Erscheinungen, welche als Aenderungen der Dispersität längst erkannt wurden; ich nenne hier nur die zahllosen Zustandsänderungen des kolloiden Silbers in der photographischen Platte, die von Kohlschütter beschriebenen Zustandsänderungen in Silberspiegeln und die allmähliche Bläuung vom Cassius'schen Goldpurpur, der einige Tage in Gegenwart von Säure gehalten wird. Dazu gehören auch die Farbänderungen von kolloidem Gold und Silber, die z. B. beim Quellen und Trocknen von Metallgelatineschichten stattfinden. Der Gedanke, daß die Teilchen der Adsorbenden auf dem Substrat trotz der scheinbar stabilisierten Dispersität eine gewisse Beweglichkeit besitzen, hat daher nichts befremdendes und ist auch den Umschlägen der in Kongorubin gefärbten Fasern zugrunde zu legen.

Wie werden sich nun die Lösungen der Kongorubinsäure Baumwolle gegenüber verhalten? Es ist bekannt, daß sich die Kongorotsäure zum Färben vegetabilischer Fasern nicht eignet und wurde gerade dieses Argument des öfteren als Beweis dafür angeführt, daß rein kolloide Lösungen zum Färben ungeeignet seien.

Stellt man sich nun eine Lösung der Kongorubinsäure in der Weise dar, daß man HCl in sehr verdünntem Zustande nur so lange der Lösung des Farbstoffes zusetzt, bis der Umschlag nach Reinblau vollzogen ist, so wird man beim Färben von Baumwolle in dieser Lösung unter Beobachtung der von Ostwald bekannt gemachten Farbumschläge, eine zwar blasse, aber deutlich blaue Färbung erhalten, welche wiederholtem Waschen mit Wasser widersteht. Es darf natürlich hier nicht übersehen werden, daß die Dispersität der Kongorubinsäureteilchen während des Färbeprozesses stark wechselt; der während des Erhitzens eintretende Umschlag von Blau nach Rotviolett läßt auf weitgehende Aenderungen nach der höheren Dispersität schließen, was ja zweifellos das Zustandekommen einer Färbung begünstigt.

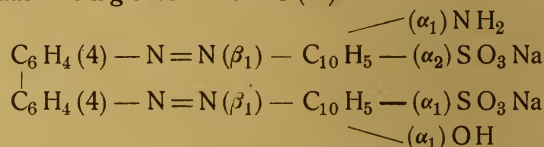
Wir stellen also vor allen Dingen fest, daß auch in rein kolloiden Lösungen unter gewissen Bedingungen eine Färbung stattfinden kann. Dann finden wir, daß auch hier die blaue Färbung beim Trocknen nach Violett umschlägt und beim Berühren mit dem heißen Platinspatel vollends wieder in Rot, welche letztere Nuance allerdings beim Erkalten wieder in Violett über-

geht. Die in Wasser befindliche blaue Färbung kann durch Zusatz von Alkohol nach Rot verändert werden, ebenso durch bloßes Erhitzen in Wasser, oder Verbringen in Wasserdampf. Wir finden also auch hier wieder, daß im allgemeinen die an der Lösung beobachteten Veränderungen auch an der entsprechenden Färbung in Erscheinung treten.

Wiederholt man dieselben Versuche mit einer Kongorubinlösung, der statt H_2SO_4 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zugesetzt wurde, so werden wir nahezu dieselben Beobachtungen machen. Die Baumwolle färbt sich wohl nicht blau, sondern rotviolett, jedenfalls aber viel bläulichiger als die reine Kongorubinfärbung. Alle die oben erwähnten Einflüsse haben dieselben Folgen.

Wir stehen also vor der verblüffenden Tatsache, daß Zusätze von NaCl, H_2SO_4 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ Lösungen und Färbungen lieferte, welche sich durch Einwirkung von Hitze, Alkohol und Wasserdampf nahezu gleich verhalten.

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, ob nicht doch gewisse Konstitutionsunterschiede hier eine Rolle spielen, habe ich in ähnlicher Weise auch das Kongokorinth G(A)



ein Isomeres des Kongorubins untersucht. Die Resultate finden sich in der Tabelle verzeichnet. Die Lösung dieses Farbstoffes ändert auf Zusatz von NaCl ihre Nuance nur wenig; auch die in dieser Lösung hergestellte Baumwollfärbung weicht von der mit NaCl-Zusatz hergestellten nur wenig ab. Ein Stich ins bläuliche ist freilich festzustellen.

Die mit Säure nach Blau umgeschlagene Farbstofflösung zeigte beim Erhitzen eine Veränderung nach Rotviolett. Mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erfolgte nicht nur kein Umschlag nach Blau, vielmehr macht der normale blaue Stich einer rein roten Nuance Platz. Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, daß das Kongokorinth, trotz der sehr nahen Verwandtschaft mit dem Kongorubin, von letzterem außerordentlich im Verhalten abweicht. Zum mindesten sind die an letzterem Farbstoff zutage tretenden abnormalen Erscheinungen im Vergleich mit dem Kongorubin wesentlich abgeschwächt.

Bei dem Kongorot verschwinden diese Anomalien bis auf einige wenige Anklänge vollkommen. NaCl bewirkt keinerlei Farbumschlag, die Farbsäure hat, wohl verursacht durch die

Farbstoff	Farbe der Faser i. d. heiß. Farbflotte	Farbe der Faser beim Auswaschen	Farbe der Faser beim Trocknen	Farbe der Faser in H ₂ O 100°C	Farbe der Faser in H ₂ O-Dampf	Farbe der Faser in Alkohol	Farbe der Faser bei Berühr. m. heiß. Pt.
1) Kongorubin 0,1 Proz.	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Unverändert
a. Färbegrad + NaCl	Rubinrot	Dunkelblau- violett	Schmutzig rot- violett	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot, beim Erkalten violett
b. Kongorubinblau	Rubinrot	Blau	Rotviolett	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot, reversibel
c. Färbegrad + Ba(OH) ₂	Rubinrot	Rotviolett	Rotviolett	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot, reversibel
2) Kongokorinthin G 0,1 Proz.	Violettrot	Rotviolett	Rotviolett	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert
a. Färbegrad + NaCl	Dunkelrot	Rotbraun	Rotbraun	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert
b. Kongokorinthinblau	Rotviolett	Blauviolett	Rotviolett	Rubinrot	Rubinrot	Rubinrot	Schwache Röt- färbg., reversibel.
c. Färbegrad + Ba(OH) ₂	Rotviolett	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert
3) Kongorot	Rot	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert
a. Färbegrad + NaCl	Rot	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert
b. Kongorotsäure	Blauviolett	Entfärbt b. voll- komm. farblos	—	—	—	—	—
c. Färbegrad + Ba(OH) ₂	Rot (Lösung wird beim Erhitzen trüb und blau fluoreszierend)	Unverändert (nur blasser)	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert	Unverändert

wesentlich niedrigere Dispersität der Säureteilchen, keine Affinität zur Baumwolle mehr. Als einzige Annäherung an das Verhalten des Kongorubins finden wir den Farbumschlag der Säurelösung von Blau nach Rotviolett beim Erhitzen und der Umschlag derselben nach Braunrot, bei Zusatz von Alkohol.

Zum Schluß bleibt noch das von Ostwald dargestellte und von ihm als „indifferentes Kongorubin“ bezeichnete Produkt zu untersuchen. Ostwald stellte dasselbe dar durch Erhitzen von konzentrierten Lösungen von Kongorubin mit einem bedeutenden Ueberschuß von konzentrierten HCl. Beim Filtrieren dieses Gemisches erhält er eine rote Lösung, welche mit Säuren durch stärkere Konzentration nicht mehr im weiter oben gekennzeichneten Sinne reagiert. Selbstredend bleiben die charakteristischen Farbumschläge des Kongorubins mit Salzen vollkommen aus.

Färberisch verhält sich nun dieses „indifferente Kongorubin“ sehr verschieden vom reinen Farbstoff; die Affinität zu Baumwolle ist gering geworden, intensiv färbt sich aber Wolle. Die Färbung selbst ist ebenfalls indifferent geworden und bleibt bei Zusatz von Säuren unverändert, wenn diese in verdünntem Zustand angewendet werden. Es ist wohl zu vermuten, daß der Farbstoff durch die oben angeführte Behandlung chemisch verändert worden ist, was übrigens auch von Ostwald angenommen wird. Sein Verhalten Gespinnstfasern gegenüber ist mit dem Chrysoidin oder dem Bismarckbraun zu vergleichen, welche größere Affinität zu Wolle als zu Baumwolle besitzen.

Einer eigentümlichen Erscheinung muß hier noch Erwähnung getan werden. Kalt gelöstes Kongorubin, das bekanntlich einen stark blauen Stich zeigt, dann warm gelöster Farbstoff und das „indifferente Kongorubin“, alle drei Farblösungen gleicher Intensität, zeigen spektroskopisch untersucht, dieselbe Absorption von λ 478— λ 580 mit Absorptionsmaximum bei λ 510. Nach den bekannten Regeln sollte man es also mit chemisch identisch aufgebauten Körpern zu tun haben.

Im Anschluß an die eingangs erwähnte Arbeit Ostwald's über das Kongorubin, wozu die vorliegenden Untersuchungen nur eine Ergänzung bilden sollen, kann das wiederholt werden, was der genannte Verfasser am Schluß betont, daß bei den Farbänderungen organischer Stoffe dispersoidchemische Vorgänge wohl eine wichtige Rolle spielen, ob diese „ausschlaggebend“ ist, muß noch offen gelassen werden. Ich möchte hier noch einige wenige Beobach-

tungen mitteilen, welche mich zu dieser Auffassung berechtigen.

Ich habe zunächst, um eine mildere Einwirkung zu erzielen bei den Versuchen zur Herstellung der kolloiden Kongorubinsäure statt der reinen Säuren von dem NaHSO_4 Gebrauch gemacht. Gibt man dieses Salz einer Kongorubinlösung vorsichtig zu, so kann man den Punkt genau beobachten, wo der Umschlag nach Blau vollkommen erreicht ist, der Zustand der Lösung aber stabil bleibt, also keine Ausflockung der Säure erfolgt. Unterwirft man eine solche kolloide Lösung der Dialyse, so wird man schon nach kurzer Zeit im Außenwasser den Durchtritt einer roten Substanz beobachten, während im Innern der Hülse die rein blaue Säure sehr bald ausflocken wird, was eigentlich überraschend ist, da die Substanz, welche die Ausflockung bewirken könnte, das NaHSO_4 , durch die Dialyse entfernt wird. Eine Probe der blauen Lösung daneben aufbewahrt, blieb vollkommen intakt.

Gießt man etwas der mit NaHSO_4 hergestellten blauen Lösung auf fünfprozentige, erstarrte Gelatine in einem Reagenzglas, so sieht man schon nach wenigen Stunden die Diffusion einer roten Lösung in die Gelatine, wogegen von der blauen Lösung auch nicht eine Spur übertritt. Daß diese rote Lösung Teilchen höherer Dispersität als die blaue enthält, ist sowohl nach diesem Versuch, als auch aus dem Ergebnis der Dialyse unzweifelhaft.

Man muß sich aber ferner sagen, daß diese rote Substanz neben der blauen, beim Versetzen der Lösung des Farbstoffs mit NaHSO_4 gebildet wurde. Unterwirft man die oben gekennzeichnete, mit NaHSO_4 aus Kongorubin hergestellte blaue Lösung der Ultrafiltration, so erhält man ein intensiv rot gefärbtes Ultrafiltrat, das mit Säuren, auch konzentrierten, kaum reagiert und mit Salzen selbstverständlich überhaupt keine Veränderungen gibt. Diese rote Lösung hat also, auch färberisch, außerordentliche Ähnlichkeit mit dem Ostwald'schen „indifferenten Kongorubin“. Wie der folgende Versuch zeigen wird, scheint sich dieser rote Körper bei allen Farbumschlägen des Kongorubins in größeren oder geringen Mengen zu bilden.

Versetzt man nämlich z. B. eine mit NaHSO_4 hergestellte blaue Lösung mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, so wird sofort ein Hellerwerden der blauen Lösung zu sehen sein; es bilden sich blaue Wolken, welche bald verschwinden und einer roten Lösung Platz machen, die lange intakt bleibt

um dann, aber in langsamerem Tempo als die blaue Substanz, zu verblasen. Man erkennt daraus, daß sich beim Versetzen einer Kongorubinlösung mit NaHSO_4 zunächst zwei Substanzen bilden, von denen die eine, im großen Ueberschuß vorhandene, gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ außerordentlich empfindlich ist, während die andere, in kleiner Menge vorhandene rote, von diesem Reagenz erst nach geraumer Zeit und nur sehr allmählich verändert wird. Genau dasselbe, was bei Anwendung von NaHSO_4 auf Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ beobachtet wird, tritt ein bei Kongorubinlösungen, welche man nach vorsichtigem Zusatz von Mineralsäuren allein mit Hydrosulfit versetzt.

Die Gesamtheit all dieser Beobachtungen läßt vermuten, daß wir alle jene Vorgänge, welche auf Zusatz von Salzen oder Basen die Umschläge in der Kongorubinlösung hervorrufen, wohl als dispersoidchemische Veränderungen auffassen dürfen, die ihre Ursache in der durch Elektrolytzusatz zur Farbstofflösung hervorgerufenen Bildung zweier Phasen verschiedener Dispersität und verschiedener Färbung haben. Bei der Färbung von Baumwolle in elektrolythaltigen Kongorubinlösungen entstehen je nach der größeren oder geringeren Zerteilung des Fasermaterials entweder rote Färbungen oder solche blauvioletter Nuance, und entsprechen diese Umschläge auf der Faser genau denen des Farbstoffs unter denselben Bedingungen.

Was nun das Verhalten der Kongorubinlösungen gegen Säuren anbelangt, so scheinen neben zweifellos dispersoidchemischen Vorgängen auch konstitutionschemische Einflüsse eine Rolle zu spielen, was an dem Verhalten der mit Säure nach Blau umgeschlagenen Farbstofflösungen gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu entnehmen ist. Interessant ist immerhin die Feststellung, daß die Lösungen der Kongorubinsäure, trotz ihres rein kolloiden

Charakters, Färbevermögen Baumwolle gegenüber besitzt.

Meiner Ansicht nach hat man bei der weiteren Untersuchung dieser Verhältnisse, welche zu interessant sind um so rasch verlassen zu werden, zu trennen zwischen den durch Elektrolyte und den durch Säuren bewirkten Umschläge. Trotz der zweifellosen Uebereinstimmung der Erscheinungen in dem einen, wie in dem andern Falle, sind meiner Anschauung nach diese Veränderungen noch zu wenig studiert um auf analoge Ursachen zurückgeführt zu werden.

Bei der exzeptionellen Stellung aber, die das Kongorubin in der kleinen Gruppe der ihm zunächst stehenden Farbstoffe einnimmt, und bei den bedeutenden Abweichungen im Verhalten von dem ihm isomeren Kongokorinth, möchte ich doch anheim stellen, ob nicht hier die Konfiguration der Atome oder Atomgruppen im Molekül das Verhalten des Kongorubins beeinflussen könnte. Eine Entscheidung in dieser Frage zu fällen, will ich bei meiner geringen Erfahrung in der Beurteilung der hier in Betracht kommenden Faktoren, Berufeneren überlassen.

Ganz allgemein möchte ich aber noch betonen, daß die Herstellung chemisch reinen Kongorubins vorläufig noch ein Problem zu sein scheint. Schon die Reinigung des technischen Produkte macht außerordentliche Schwierigkeiten, da kristallisierter Farbstoff nicht zu erhalten war. Da nun aber, wie bekannt ist, bei der technischen Darstellung dieser Azokörper sehr häufig Reaktionen nebenbei mitlaufen, die Ursache zur Bildung von Nebenprodukten geben, so wäre zur Klärung der Frage nichts zweckmäßiger, als alle Anstrengungen zu machen, einen von allen Begleitkörpern befreiten Farbstoff zu finden, mit dem dann die vorstehenden Untersuchungen zu wiederholen wären.

Zur Theorie des Gerbungsvorganges verdünnter Gelatinegele mit Formaldehyd.

Von L. Reiner.

(Eingegangen am 1. Juli 1920.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung in Frankfurt a. M., Direktor Professor Dr. H. Bechhold.)

Bei Versuchen zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Gelatine konnten wir einige bemerkenswert erscheinende Beobachtungen machen über die Gerbung verdünnter Gelatinegele.

Gerbungszustand. Versetzt man Gelatinelösungen mit verdünntem Formaldehyd

(möglichst rasch und unter Schütteln) dann tritt, wie bekannt, abhängig von der Formaldehydkonzentration mehr oder weniger rasch eine Gerbung ein, die durch die Trübung des Geles und Veränderung seiner Schmelzbarkeit gekennzeichnet ist. Um den Grad der Gerbung, der dadurch bestimmt ist, daß die Ge-

latine aus dem Reagenzglas auch bei 95—100° nicht ausschüttbar ist, zu erreichen, braucht man bei 2—3 Proz. Formaldehydgehalt und 5 Proz. Gelatinegehalt nur ein paar Minuten, bei 1⁰/₀₀ Formaldehydgehalt dagegen einige Tage¹⁾.

Es wäre naheliegend gewesen, den Gerbungsgrad nach der Erhöhung der Schmelztemperatur zu beurteilen. Es ist aber eine wesentliche Erscheinung des Gerbungsvorganges, daß dadurch die eigentliche Schmelzbarkeit der Gelatine verloren geht. Man kann nur von einer Weichung der Gelatine sprechen bei einer bestimmten Temperatur oder eher noch innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles. Außer dem Stadium der Gerbung hängt diese Temperatur von der Konzentration der Gelatine ab.

Verfolgt man die Weichungs- bzw. Verflüssigungstemperatur in verschiedenen Stadien der Gerbung, so sieht man zunächst, daß die gegerbte Gelatine bei weit höheren Temperaturen weicht als die Schmelztemperatur der ungegerbten. Erhöht man die Temperatur weiter, dann wird die Gelatine flüssig und aus dem Reagenzglas ausschüttbar. Diese Zustände, insbesondere die Verflüssigung, entstehen allmählich. Zum Unterschiede vom Schmelzen

beginnt die Weichung im Innern des Gefäßes, nicht aber am Rand, wie das beim Schmelzen unter denselben Umständen (in das Wasserbad getauchte Reagenzglas) geschieht. Liegt die Weichungstemperatur oberhalb 90°, so ist eine Verflüssigung meistens gar nicht mehr erreichbar. Die Weichung ist um so augenscheinlicher, je verdünnter das Gel ist. Weichungs- und Schmelztemperatur liegen bei verdünnten Gelatinelösungen und fortgeschrittener Gerbung weit voneinander. Bei ca. 3 Proz. Gelatine liegt die Weichungstemperatur nach der Gerbung bei ca. 40°, das Gel wird überhaupt nicht mehr flüssig. Ist es noch zur Verflüssigung zu bringen (keine vollständige Gerbung), so bleibt doch immer ein der Oberfläche der Lösung entsprechender Ring an der Wand des Gefäßes zurück, der unschmelzbar ist. Es scheint also die Gerbung an der Oberfläche stärker zu sein. Wird die gegerbte, gewechte Gelatine wieder abgekühlt, so erstarrt sie erst wieder bei bzw. meistens unter der Schmelztemperatur des unveränderten Gels. Beim Erstarren schrumpft es stark, es entsteht an der Oberfläche eine nabelartige Einkerbung. Im folgenden sollen einige Zahlenwerte, die dem Obengesagten entsprechen, angegeben werden.

Tabelle I (Gelatine 5 Proz.).

	Formalin Proz.	untersucht nach:					
		3 Stunden		18 Stunden		72 Stunden	
		weicht	schmilzt	weicht	schmilzt	weicht	schmilzt
1	6	nicht merkbar	nicht	nicht merkbar	nicht	nicht merkbar	nicht
2	3						
3	2	bei 70°	"	bei 70°	"	"	"
4	1	—*)	bei 50°	bei 60°	"	"	"
5	0,5	—	unter 45°	bei 45°	"	bei 50°	"
6	0,25	—	" 45°	unter 45°	bei 90°	unter 45°	"
7	0,1	—	" 45°	" 45°	bei 65°	" 45°	"

*) Keine Weichungstemperatur, da die Struktur noch nicht zusammenhängend.

Deutung der Erscheinungen. Wir erklären das Obengeschriebene folgendermaßen: Der Formaldehyd greift nicht gleichmäßig die Gelatine an. Ein Teil der Gelatine wird gegerbt, ein Teil bleibt unverändert. Der gegerbte Teil bildet eine mehr oder weniger zusammen-

hängende Struktur. Bei fortgeschrittener Gerbung ist sie vollständig zusammenhängend, entsprechend der Unschmelzbarkeit und schließt die ungegerbte und durch die Gerbung verdünnte Gelatinelösung ein. Dadurch verliert das heterogene Gel die eigentliche Schmelzbarkeit. Ist aber die Struktur durch Schmelzen²⁾ doch einmal zerstört, so erstarrt das Gel nunmehr im Erstarrungspunkt der ungegerbten

¹⁾ Von dem Gelatinegehalt ist diese Erscheinung fast unabhängig. Allerdings wurde derselbe wegen der starken Veränderlichkeit der Erstarrungstemperatur bei niedrigen, wegen großer Zähigkeit bei höheren Konzentrationen, nur zwischen 3 und 15 Proz. Gelatine untersucht.

²⁾ Bei 100° ist Schmelzen durch Zersetzen immer erreichbar.

Gelatine. Das Verhältnis der gegerbten Gelatine zur ungererbten hängt von der Gelatinekonzentration und der Aldehydkonzentration ab. So bedeutet eine stärkere Gerbung an der Oberfläche wahrscheinlich eine Anhäufung der Gelatinepartikeln und des Formaldehyds an derselben. Es ist nicht notwendig, anzunehmen, daß die gegerbte Gelatine in der ursprünglichen Lösung irgendwie ausgezeichnet ist. Vielmehr entsteht eine Teilgerbung dadurch, daß durch die Gerbung ausgeflockte Gelatine leichter weiter gegerbt wird, wie die ungererbte. Dies entspricht der noch im folgenden beschriebenen Erscheinung, nach welcher die Gerbung im wesentlichen ein heterogener Vorgang ist (durch Adsorption eingeleitete Reaktion).

Reversibilität des Gerbungsvorganges. Digeriert man bei 100° oder auf freier Flamme gegerbte Gelatine mit wenig Wasser, so entweicht bald Formaldehyd, und man gewinnt die Gelatine mit ihren ursprünglichen physikalischen Eigenschaften zurück. Eine ähnliche Erscheinung ist die Unterbrechung der Gerbung und Entgerbung mit Ammoniak. Und zwar geschieht das bei kleinen Ammoniakkonzentrationen. Mit (auf Grund der Hexamethylentetramin-Reaktion) berechnete Menge von Ammoniak ist die Gerbung zwar in gewissen Stadien zu unterbrechen, jedoch nicht mehr rückgängig zu machen. Diese Reversibilität des Vorganges könnte auch durch eine steile Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur zugunsten der Gelatine + Formaldehyd bedingt sein (die Gerbung wird auch tatsächlich durch Abkühlung gefördert). Man könnte auch eine größere Affinität zwischen Formaldehyd und Ammoniak

annehmen, als zwischen Formaldehyd und Gelatine. Gegen eine solche Erklärung allein spricht jedoch, daß die Entgerbungstemperatur unabhängig von der Gelatinekonzentration immer bei ca. 100° liegt; und andererseits, daß die Entgerbung unabhängig von der Menge gegerbter Gelatine nur oberhalb gewisser Ammoniakkonzentrationen möglich ist. Diese Umstände sprechen für die Heterogenität des Vorganges. Gegerbte Gelatine ist mit einer bestimmten Konzentration des gelösten Formaldehyds im Gleichgewicht, die ihrerseits kleiner sein muß, als die dem Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Dampf entsprechende. Wird sie größer, wie das in der Nähe von 100° der Fall ist, so entweicht die gesamte Menge des Aldehyds. Ebenso muß, um die Gerbung zu hemmen, die Ammoniakkonzentration so groß sein, daß sie der Gleichgewichtskonzentration der Hexamethylentetramin-Reaktion bei einer konstanten Formaldehyd-Konzentration entsprechen soll. Es könnten nur genauere Studien dieser Gleichgewichte weiteres über die Richtigkeit unserer Annahme auf Grund qualitativer Beobachtungen aussagen.

Zusammenfassung.

1. Wir beschrieben einige Erscheinungen bei der Gerbung verdünnter Gelatinegele.
2. Sie sind durch eine Teilgerbung der Gelatine zu deuten.
3. Die Teilgerbung wird durch eine größere Affinität bzw. Adsorptionsfähigkeit der gegerbten Gelatine zum Formaldehyd bedingt.
4. Die Gerbung ist bei 100° rückgängig zu machen und ist durch Ammoniak hemmbar.
5. Sie ist eine heterogene Reaktion.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

GINNEKEN, P. J. H., van. Keimbildung in übersättigten Rohrzuckerlösungen. (Chem. Weekbl. 16, 1210, 1919.)

Die Arbeit ist von Wichtigkeit, weil sie zeigt, daß auch bei Kristalloiden die Vorgeschichte zuweilen von Bedeutung für das Verhalten sein kann: Die übersättigten Zuckerlösungen waren in Glasröhren eingeschmolzen. Nach einer Erwärmung auf 130° bildet sich der erste Keim viel schlechter als nach einer Erwärmung auf 110°. Nach mehrfachem Kristallisieren und Wiederauflösen erfolgt die Keimbildung schlechter. (Keine Gewöhnung.) Hat sich einmal der erste Keim gebildet, so entstehen die nächsten sehr viel leichter.

R. E. Lg.

HARKINS, W. D. Eine elektromagnetische Hypothese der Kinetik des heterogenen Gleichgewichts und der Struktur der Flüssigkeiten. (Proc. of the Nat. Arch. of Sc. 5, 152, 1919.)

Hypothese, daß die Verteilung eines Gelösten zwischen verschiedene „Regionen“ (Phasen und Grenzflächen) bedingt ist durch die intermolekularen elektromagnetischen Felder.

R. E. Lg.

LANGMUIR, J., Die Adsorption der Gase an ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.)

Theoretisch dürfte die Adsorptionsschicht eines Gases auf einem festen Körper nicht dicker als diejenige eines Moleküls werden. Beobachtet man mehr, so handelt es sich nicht mehr um eigentliche Adsorp-

tionen. Das Mehr kommt dann dadurch zustande, daß der Körper porös war und man die wirksame innere Oberfläche nicht berücksichtigte. Oder dadurch, daß annähernd gesättigte Dämpfe benutzt wurden. Bei diesen können nämlich Kondensationen in den Kapillarräumen irreführend wirken. Oder es handelt sich nicht um eine echte Adsorption, sondern um einen Lösungsvorgang.

Die Adsorption wird hier chemisch zu erklären versucht: durch primäre oder sekundäre Valenzkräfte.

Bei sehr geringen Drucken und Zimmertemperatur ist Glas und Glimmer kaum zu 1 Proz. mit einer einfachen Molekularschicht bedeckt. Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Drucks fördern die Adsorption. Die vollkommene Bedeckung mit einer molekularen Schicht wird aber nicht erreicht. Eine glatte Platinfläche adsorbierte selbst bei -183° noch keine Gase. Durch Vorbehandlung mit einem Gemisch von H_2 und O_2 bei niederem Druck konnte sie aber zu einer Adsorption von O_2 , H_2 und CO geeignet gemacht werden. Im günstigsten Fall wurde hier die Adsorption einer molekularen Schicht erreicht.

R. E. Lg.

Seeliger, R., **Elektrostatik aufsteigender Luftströme.** (Wiener Ber. 125, [IIa], 1167, 1916.)

In Simpsons Gewittertheorie wird der Lenard-Effekt benutzt (vgl. Koll.-Z. 19, 303, 1916): Die Bildung negativer Träger beim Zerstäuben von Wassertropfen. Die Berechnung ergibt, daß diese ausreicht zur Erklärung der für Blitze notwendigen Felder. Aber manches bleibt doch noch zu deuten.

R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Dummer, E., **Diffusion organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln und Prüfung der Stokes'schen Formel.** (Zeitschr. f. allgem. u. anorg. Chem. 109, 31, 1920.)

Nach diesen Messungen läßt sich die Stokes-Einstein'sche Formel nur mit sehr großer Vorsicht auf molekulares Gebiet übertragen.

R. E. Lg.

Fürth, O., H. Bauer, und H. Piesch. **Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten. III. Ueber die Beziehungen des Diffusionsweges zum Diffusionskoeffizienten und seine Abhängigkeit von der Konzentration des Indikators.** (Biochem. Zeitschr. 100, 29, 1919.)

Der „Invasionsfaktor“, d. h. das Verhältnis der Diffusionswege, die der betr. Elektrolyt einerseits, eine NaCl-Lösung andererseits bei gleicher molekularer Konzentration und gleicher Temperatur innerhalb eines gleichen Zeitabschnittes beim Hineindiffundieren in die gleiche Gallerte zurücklegen, kann als ungefähre Maßstab für die Wurzeln aus den Diffusionskoeffizienten Verwendung finden. Allerdings darf hierbei der Diffusionsweg nicht beeinflusst sein durch chemische Umsetzungen der eindiffundierenden Substanz mit dem in der Gallerte zugesetzten Indikator oder durch eine Veränderung des Quellungscharakters der Gallertsubstanz durch den Indikator.

Die früher geäußerte Annahme, daß die Säuren, Basen und manche polymerisierte Salze weit langsamer, die stark hydratisierten Salze aber schneller in eine Gallerte eindringen, als ihrer Ionenbeweglichkeit entspricht (vgl. Biochem. Zeitschr. 92, 169, 1918), „erweist sich sozusagen als: eine optische Täuschung.

Dieselbe ist einfach durch das numerische Verhalten der Wurzeln aus den Diffusionskoeffizienten bedingt.“ Die meisten Elektrolyten vermögen auch in eine Gallerte im Großen und Ganzen adäquat ihren Ionenbeweglichkeiten einzudringen.

Der chemische Einfluß des Indikators kann ein sehr erheblicher sein: Der Weg wird verkürzt, die eingedrungene Menge vermehrt. Die Verf. meinen bei einem Versuch über das Eindringen von NaCl in eine $AgNO_3$ -haltige Gelatinegallerte: „Es ist offenbar, daß die chemischen Affinitäten zwischen Ag- und Cl-Ionen sozusagen als Triebkraft gewirkt und das Eindringen des NaCl in die Gallerte wesentlich beschleunigt haben“. [Durch das Verschwinden eines Teils der Cl-Ionen wird das Konzentrationsgefälle beschleunigt und dadurch das Nachrücken der Reserven begünstigt. Allerdings wollen die Verf. auch Ausnahmen beobachtet haben. Diese sind noch ungeklärt. Ref.]

Von einem mehr physikalischen Einfluß des Indikators oder eindiffundierenden Stoffes wird z. B. gesagt: Es liegt auf der Hand, daß die Diffusion von HCl oder NaOH unmöglich von dem Umstande unbeeinflusst bleiben kann, daß eine Leimgallerte durch diese Agentien zur Quellung gebracht wird.

R. E. Lg.

Hatschek, E., **Eine Untersuchung über die Formen, welche Tropfen und Wirbel einer gelatinierenden Flüssigkeit in verschiedenen koagulierenden Lösungen annehmen.** (Proc. of the Roy. Soc. [A], 95, 303, 1919)

Es werden z. B. Tropfen einer 10 bis 14 prozentigen Gelatinelösung hineinfallen gelassen in eine Aluminiumsulfatlösung von 1,026 bis 1,035 Dichte. Die Gelatine kann mit Kongorot gefärbt sein. Je nach den Konzentrationen und der Temperatur entstehen verschiedene Formen, von denjenigen einfacher hängender Tropfen über solche mit Schrumpfungen zu medusenähnlichen Formen. Letztere können auch bei Abwesenheit eines koagulierenden Salzes entstehen, z. B. beim Eintropfen jener Gelatinelösung in eine 9 prozentige Lösung von Gummiarabikum. Hier erfolgt die Gelatinierung ausschließlich durch Abkühlung. Zusatz von Ferrozyankalium zur Gelatinelösung und ein Eintropfenlassen in eine $CuSO_4$ -Lösung gibt Anlaß zur Bildung einer semipermeablen Membran und zur Bildung von Formen, welche an vergrößerte rote Blutkörperchen erinnern. Segmentierte Säcke kann man erhalten durch Eintropfen einer KJ enthaltenden Gelatine in $FeCl_3$ -Lösung. Hatschek vergleicht die erhaltenen Formen mit denjenigen gewisser niederer Lebewesen. [Ueber ähnliche Versuche vgl. R. E. Liesegang „Elektrolyse von Gallerten“, Düsseldorf 1899.]

R. E. Lg.

Holmes, H. N., u. R. Arnold, **Die Peptisation von Eisenarseniat und -phosphat und die Bildung ihrer Gallerten.** (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 40, 1014, 1918.)

Beide lassen sich peptisieren mit NaOH oder $FeCl_3$. Auf die Peptisation durch NaOH wirken fördernd Zucker und Glycerin, hemmend NaCl und adsorbiertes Alkaliarseniat. Die Wirkung des letzteren wird durch erhitzte NaOH-Zugabe ausgeglichen. Das Sol ist dann stabiler. Auch auf die Gallertenbildung ist adsorbiert gewesenes Alkaliarseniat günstig. Am besten erhält man die Gallerte durch Dialyse des mit $FeCl_3$ peptisierten Sols.

R. E. Lg.

Holmes, H. N., und P. H. Fall, **Der Einfluß des Alters auf Eisenarseniat und seine Peptisation.** (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 41, 713, 1919.)

Warnung vor einem Vorrätighalten von Suspensionen für Peptisationsversuche. Denn die Sole können sich beim Stehen ändern und dann andere Peptisationsmengen brauchen. Das ist z. B. beim Ferriarseniat in den ersten zwei Tagen der Fall. (Später allerdings nur noch sehr wenig.) Bei dem gestandenen muß man mehr FeCl_3 oder NaOH zum Peptisieren anwenden als beim frischen. Ursache ist die zurückgehende Hydratation des Ferriarseniat-Niederschlags und der Zusammentritt der Teilchen zu größeren Komplexen. Das Peptisationsmittel diffundiert dann weniger rasch hinein. [Handelt es sich wirklich nur um letzteres, so sollte man mit der Anfangsmenge auskommen, wenn man ihr nur eine etwas längere Zeit zum Eindiffundieren gäbe. Ref.] R. E. Lg.

Holmes, H. N., u. P. H. Fall, Gallerten durch langsame Neutralisation. (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 41, 763, 1919.)

Aus einem mit FeCl_3 in die Solform gebrachten Ferriarseniat kann man durch langsame dialytische Entfernung der aus dem FeCl_3 hydrolytisch abgespaltenen HCl eine ausgezeichnete klare Gallerte erhalten. (H. N. Holmes u. R. E. Rindfuß, ibid. 38, 1970, 1916.) Bei zu rascher Dialyse wird die Gallertstruktur unvollkommen. Man kann diese Säure auch durch Neutralisation mit einem zugesetzten Alkali entfernen. Dieser Zusatz muß ebenfalls sehr langsam erfolgen. Dazu läßt man in das mit FeCl_3 peptisierte Arseniat-Sol durch eine Goldschlägermembran $n\text{-NH}_4\text{OH}$ oder eine gesättigte Natriumazetat-Lösung eindiffundieren. R. E. Lg.

Loeb, J., Amphotere Kolloide. I. Der chemische Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration. (Journ. of General Physiol. 1, 39, 1918.)

Der isoelektrische Punkt der Gelatine liegt bei $\text{CH} = 2 \cdot 10^{-5}$ oder $\text{pH} = 4,7$. Zu beiden Seiten dieses Punkts kann nichtionisierte Gelatine existieren. Als Anion kann sie nur vorkommen bei $\text{pH} > 4,7$, als Kation bei $\text{pH} < 4,7$. Beim isoelektrischen Punkt kann die Gelatine praktisch weder als Anion noch als Kation vorkommen.

Wurde Gelatine durch Behandlung mit NaOH zuerst in Natrium-Gelatine übergeführt und dann mit HCl behandelt, so wirkt die Alkalivorbehandlung bei $\text{pH} < 4,7$ nicht mehr nach. Umgekehrt merkt man bei $\text{pH} > 4,7$ nichts mehr von einer Säurevorbehandlung, wenn eine Alkalibehandlung erfolgt war.

Der isoelektrische Punkt ist nicht nur ein Merkstein für die physikalischen, sondern auch für die chemischen Eigenschaften der Gelatine.

In großen Zügen ist die Theorie der amphoteren Kolloide identisch mit der Theorie der anorganischen Hydroxyde (z. B. Aluminiumhydroxyd). R. E. Lg.

Loeb, J., Amphotere Kolloide. II. Volumetrische Analyse der Protein-Ionen-Verbindungen. Die Bedeutung des isoelektrischen Punktes für die Reinigung von amphoteren Kolloiden. (Journ. of General Physiol. 1, 237, 1918.)

Weitere Beweise für das Vorhergehende: Auf der mehr sauren Seite ihres isoelektrischen Punktes verbinden sich die Gelatine nur mit Anionen, aber nicht mit Kationen. Und umgekehrt. Beim isoelektrischen Punkt $\text{pH} = 4,7$ verbindet sie sich mit keinen von beiden. [Das ist z. B. auch zu beachten, wenn Säure in eine schwach alkalische Gelatinegallerte eindiffundiert: In einer fortschreitenden Zone ist immer gerade der isoelektrische Punkt erreicht. Ref.]

Da die Gelatine (und wahrscheinlich die amphoteren Kolloide im allgemeinen) beim isoelektrischen

Punkt alle vorher etwa gebundenen Ionen abgeben muß, kann man sie durch Ueberführung auf diesen (wenn sie also unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes weder zur Kathode noch zur Anode wandert) von ionogener Verunreinigungen befreien.

Verschiebt man vom isoelektrischen Punkt aus um ein geringes die H^+ -Ionenkonzentration, so nimmt die Quellbarkeit der Gelatine sehr zu. Zusatz von irgendwelchen anderen mono- oder polyvalenten Ionen tut dies beim isoelektrischen Punkt nicht. Das steht im Widerspruch mit der Adsorptionstheorie. Man muß die rein chemische Theorie zu Hilfe rufen.

R. E. Lg.

Loeb, J., Amphotere Kolloide. III. Chemische Grundlage des Einflusses von Säure auf die physikalischen Eigenschaften von Gelatine. (Journ. of General Physiol. 1, 363, 1919.)

Als „Bromzahl“ wird jene Anzahl ccm einer 0,01 n HBr bezeichnet, welche von 0,25 g Gelatine chemisch gebunden werden. Die Kurven des osmotischen Drucks, der Viskosität und der Quellung der Gelatine laufen ihrem HBr -Gehalte annähernd parallel. Die Bromzahl gibt einen Anhaltspunkt für die Bestimmung der (durch Ueberführung in Gelatine- Br) löslich gewordenen Gelatinemoleküle.

Die mit HBr vorbehandelte Gelatine ist beim isoelektrischen Punkt und auf dessen mehr alkalischer Seite frei von chemisch gebundenem Br . R. E. Lg.

Loeb, J., Amphotere Kolloide. IV. Der Einfluß der Kationen-Wertigkeit auf die physikalischen Eigenschaften der Gelatine. (Journ. of General Physiol. 1, 483, 1919.)

Versuche mit Gelatine, welche vorbehandelt war mit LiOH , NaOH , KOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$, zeigen, daß doppelt so viele einwertige Kationen als zweiwertige gebunden werden.

R. E. Lg.

Loeb, J., Amphotere Kolloide. V. Der Einfluß der Anionen-Wertigkeit auf die physikalischen Eigenschaften der Gelatine. (Journ. of General Physiol. 1, 559, 1919.)

Auch aus dieser Untersuchung, deren Details hoffentlich einmal vom Verf. in der Kolloid-Zeitschrift ausführlich dargestellt werden, ergibt sich die Möglichkeit einer rein chemischen Deutung. Gelatinesulfat und Gelatinebromidlösungen von der gleichen pH haben praktisch die gleiche Leitfähigkeit. Dies spricht gegen die Ansicht der Kolloidchemiker, daß der Umstand ihrer sonstigen physikalischen Eigenschaften sich zurückführen lasse auf eine verschiedene Ionisations- und Hydrationswirkung der H_2SO_4 und der HBr auf das Proteinmolekül. R. E. Lg.

Loeb, J., Einfluß der Konzentration von Elektrolyten auf einige physikalische Eigenschaften von Kolloiden und Kristalloiden. (Journ. of General Physiol. 2, 273, 1920.)

Die einprozentige Lösung eines Metallgelatinats z. B. Na -Gelatinat von $\text{pH} = 8,4$ ist durch eine Kolloidmembran getrennt von reinem Wasser. Eine gewisse Menge Wasser, die manometrisch gemessen werden kann, dringt zur Gelatinelösung. Durch Zugabe eines Alkalis oder einer Neutralsalzlösung zur Gelatinelösung wird der anfängliche Wasserübertritt vermindert. Gleiches beobachtet man auch, wenn man die Gelatinatlösung z. B. ersetzt durch eine Na_2SO_4 -Lösung. Bei einer einprozentigen Lösung eines Säuregelatinates von $\text{pH} = 3,4$ wirkt der Zusatz von Säure oder Neutralsalz in gleichem Sinn hindernd. R. E. Lg.

Loeb, J., **Einfluß einer geringen Modifikation der Kollodiummembran auf die Art der Elektrifikation des Wassers.** (Journ. of General Physiol. 2, 255, 1920.)

Die starke Veränderung der Osmose bei einer mit einprozentiger Gelatinelösung vorbehandelten Kollodiummembran äußert sich bei Versuchen mit solchen Elektrolyten, welche eine negative Elektrifikation der durch die Membran diffundierenden Wassertheilchen veranlassen, nämlich bei Lösungen von Säuren, sauren Salzen und Salzen mit 3- oder 4-wertigen Kationen. Bei osmotischen Versuchen mit Salzen und Alkalien, welche eine positive Elektrifikation des Wassers bedingen, zeigt sich jedoch keine Wirkung.

Lösungen von AlCl_3 oder LaCl_3 waren durch eine mit Gelatine vorbehandelte Kollodiummembran von reinem Wasser getrennt. Letzteres diffundierte rasch in die Lösung. Das war bei einer nicht mit Gelatine vorbehandelten Membran nicht der Fall.

Bei der Trennung von Säurelösung von Wasser durch eine gelatinierte Kollodiummembran tritt „negative Osmose“ ein. Praktisch tritt kein Wasser zur Säure über, nur Säuremoleküle und etwas Wasser gehen in der umgekehrten Richtung. Bei nicht vorbehandelter Membran tritt dagegen positive Osmose ein.

Diese Eigentümlichkeiten der vorbehandelten Membran zeigen sich nur bei jenen niedrigen Elektrolytkonzentrationen (0 bis etwa $\frac{1}{16}n$), bei welchen der Wasserdurchtritt durch die Membran hauptsächlich elektrisch bedingt ist. Bei höheren Konzentrationen, bei welchen die Diffusion durch molekulare Kräfte beherrscht ist, verhalten sich beide Membransorten gleich.

Säuren diffundieren gleich durch beide. Ihr Unterschied kann also nicht durch verschiedene Permeabilität bedingt sein. Bei Gegenwart von Säuren und dreiwertigen Kationen diffundiert Wasser mit negativer Ladung durch die gelatinierte Membran, mit positiver Ladung durch die nichtgelatinierte Membran.

Vorbehandlung mit Kasein, Ei- und Blutalbumin oder Edestin wirkt wie diejenige mit Gelatine. Peptone aus Eialbumin oder Alanin oder Stärke sind ohne diese Wirkung. R. E. Lg.

Meyer, J., **Ueber kolloides Selen.** (Zeitschr. f. Elektrochemie. 25, 80, 1919.)

Seine ältere Methode (=I.) bestand in der Auflösung von elementarem Selen in Hydrazinhydrat und Verdünnung dieser Lösung mit viel Wasser. (Ber. d. D. Chem. Ges. 46, 3089, 1913. Auch Gutbier u. Emslander, *ibid.* 47, 466, 1914.) Jetzt zersetzt er eine verdünnte Selenulfatlösung (hergestellt durch Kochen von Selen mit Na_2SO_3 -Lösung) durch eine verdünnte Säure (=II.). Dies entspricht vollkommen der Gewinnung von kolloidem Schwefel durch Ansäuren von Thiosulfatlösung. — Die nach beiden Arten hergestellten Sole verhalten sich verschieden. II ist wegen der sauren Reaktion positiv geladen, steigt in Filtrierpapier nicht auf, trübt sich gleich beim Erhitzen, dagegen nur langsam bei Zugabe weiterer Säure. Das negativ geladene I-Sol ist widerstandsfähiger gegen Erhitzen, steigt im Filtrierpapier, ist sehr empfindlich gegen Säuren. — Dialysiert man beide Sole, so flocken sie sich beim Zusammen gießen gegenseitig aus. R. E. Lg.

Odén, Sv., **Synthesen einiger hochmolekularer Acylglukoside. — Studium über hochmolekulare**

Körper II, III. (Arkiv f. Kemi 6, Nr. 18, 1917. — 7, Nr. 15, 1918.)

„Man neigte bis vor kurzem ziemlich allgemein der Auffassung zu, daß Verbindungen mit einem großen Molekül (Molekulargewicht über 1000) als ziemlich grob dispers aufzufassen und als Uebergänge zu den kolloiden Lösungen zu betrachten seien. In der kolloidchemischen Literatur begegnet man auch hier und da der Meinung, daß die Neigung zum Auftreten in kolloider Form bei hochmolekularen Stoffen ausgeprägter sei als bei Stoffen mit einem kleinen Molekulargewicht.“ „Nun haben aber die Untersuchungen über die Hydrolyse der Eiweißstoffe (E. Fischer, E. Abderhalden) gelehrt, daß die größere oder geringere Koagulierbarkeit, Aussalzbarkeit u. dgl., somit die kolloiden Eigenschaften, in keinem direkten Zusammenhang mit der Zahl der Bausteine im Proteinmolekül stehen, sondern eher auf das Fehlen oder Vorhandensein bestimmter Gruppen oder Atomkombinationen (z. B. der Tyrosin- oder Zystingruppe) zurückzuführen sei.“

Die vorliegenden Azylierungen einiger synthetischer Glukoside usw. liefern weitere Stützen für diese wichtige Auffassung. R. E. Lg.

Tammann, G., **Ueber Anlauffarben von Metallen.** (Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-phys. Kl. 1919, S. 1.)

Joddampf wurde auf Metallplatten wirken gelassen. Nur bei Ag, Cu, Pb und Tl entstanden Oberflächenfarben. Auf Bi, Sb, Sn bildet sich ein Staub. Bei ihnen scheinen sich die Reaktionsprodukte zu submikroskopischen Kriställchen zu sammeln. Eingehend studiert wurde die Verdickungsgeschwindigkeit der Schicht beim Ag. Dieselbe ist allein beherrscht vom Diffusionskoeffizienten des J_2 in AgJ. (Der eigentliche chemische Vorgang verläuft auch hier ungleich viel schneller.)

Die Anlauffarben gestalten in jedem Augenblick die Angabe der entstandenen Atomschichten. Bei dem zuerst auftretenden Hellgelb ist die Dicke der AgJ-Schicht $63 \cdot 10^{-6}$ mm. Es sind dann 90 Atom-schichten (45 Atompaareschichten). Von dieser Dicke bis zu etwa 900 Atom-schichten reicht der Meßbereich der Methode der Farben dünner Schichten.

Bei der Einwirkung von Joddampf auf Cd ist eine Einwirkung überhaupt nicht zu beobachten, obwohl Cd und J_2 sich unter Wasser schnell vereinigen. Entweder ist die gebildete CdJ_2 -Schicht undurchlässig für J_2 oder „die Cd-Atome der Oberfläche verbleiben in ihrem Gitterverband, beladen sich aber mit Jod-Atomen. Die in diesem Fall gebildete Schicht ist jedenfalls nicht mit einer CdJ_2 -Schicht identisch.“ Tammann, welcher früher eine derartige seltsame „Zwitterschicht“ zur Erklärung der Passivität des Eisens herangezogen hatte, verzichtet beim Cd darauf zu Gunsten der Impermeabilitätstheorie.

Die fertigen Anlauffarben des AgJ werden nicht beeinflusst durch Belichtung; meist auch nicht die entstehenden. Nur zuweilen werden letztere durch das Licht — in noch ganz unaufgeklärter Weise — verändert.

[Die Daguerreotypie war nur möglich durch die Bildung geschlossener AgJ-Schichten auf Ag. Ein weiteres Studium der Lichtwirkungen, auch ein Zusammenhang mit Lüpke-Cramers Zerstäubungstheorie, wäre wichtig zur Erklärung des alten Verfahrens. — Auch zur Erklärung der Pseudomorphosen in der Mineralogie könnten diese Versuche beitragen. Es sei dazu auf Tammanns Theorie der zwei ver-

schiedenen Arten der Diffusion im Raumgitter verwiesen. Ref.] R. E. Lg.

Witt, J. C., **Die kolloiden Produkte der Reaktion zwischen Kaliumbichromat und Stannosalzen.** (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 40, 1026, 1918.)

Solche entstehen in Sol- und auch in Gelform, wenn beim Zusammengießen von n-Lösungen ein Ueberschuß des Stannosalzes vorhanden ist. Hierbei kann es zu einer Adsorption von Stannoionen durch den kolloiden Körper kommen, was zu Irrtümern bei einer Titration Anlaß geben kann. R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Alder, A., **Viskosimetrische Blutkörperchen-volumenbestimmung. Studien über Größe und Hämoglobinfällung der Erythrozyten.** (Correspondenzbl. f. Schweizer Aerzte 48, 1405, 1919.)

Diese Bestimmungen sind möglich auf Grund von Bestimmungen mit dem Viskosimeter von Heß. Das durchschnittliche normale Blutkörperchen-volumen ist 42—45 Proz. R. E. Lg.

Auerbach, F., und G. Rieß, **Ueber die Bildung kleiner Mengen salpetrigsaurer Salze, besonders im Pökelfleisch.** (Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt 51, 532, 1919)

Entfernung dergelösten Eiweißkörper und färbenden Bestandteile aus dem Fleischauszug durch Fällung mit kolloidem Eisenhydroxyd. Darauf wird kolorimetrische Bestimmung mit m-Phenylendiamin möglich. R. E. Lg.

Burton, E. F., **Eine neue Methode zur Messung kolloider Teilchen.** (Proc. of the Roy. Soc., A. 95, 480, 1919.)

Die Anwendung der Stokes'schen Regel ist bei Teilchen von weniger als 10^{-5} cm Radius nicht mehr möglich, weil bei solchen in wässriger Lösung die Brown'sche Bewegung das Absetzen verhindert. Ein interessanter Beleg hierfür wird angeführt: Von Faraday vor 1860 angesetzte kolloide Goldlösungen, deren Teilchen etwa 10^{-6} cm Radius haben, zeigen noch keine Spur von Absetzen. [Aller Wahrscheinlichkeit nach sind nicht alle Teilchen vollkommen gleich groß. Trotzdem haben sich die zufällig größeren in den 60 Jahren der Aufbewahrung nicht bemerkenswert durch intermediäre Lösung nach dem Ostwald-Prinzip vergrößert. R. Groß wollte aber nach diesem Prinzip die Gold-Nuggets erklären. Ref.]

Bei seiner Methode verstärkt Burton die Schwerewirkung durch Ueberlagerung eines elektrischen Feldes. R. E. Lg.

Cope, W. C., **Eine vorgeschlagene Form für ein Viskosimeter.** (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 9, 1046, 1917.)

Statt der Schwerkraft wird die Zentrifugalkraft als treibender Moment benutzt. R. E. Lg.

Eschbaum, F., **Ueber das Guttameter und seine Anwendung auf die Untersuchung von Arzneimitteln und Giften.** (Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 28, 397, 1919.)

Bestimmung der Kapillarität aus dem Tropengewicht (im Gegensatz zur Tropenzahl eines bestimmten Volums bei Traube's Stalagmometer). — Durch Spuren Ammoniak kann Morphinumlösung oberflächenaktiv gemacht werden. Anscheinend ist in einer solchen Flüssigkeit das Morphin kolloid gelöst. R. E. Lg.

Faust, O., **Viskositätsmessungen.** (Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 758, 1919.)

Im Viskosimeter von Cochius (für organische Kolloide, zähflüssige Öle usw.) mißt man die Zeit, die eine Luftblase gebraucht, um in einer mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllten, senkrecht stehenden Röhre eine bestimmte Anzahl von Zentimetern hochzusteigen. Die Zahlen sind jedoch nicht ohne weiteres vergleichbar, weil man meist versäumt, die Röhrenweite anzugeben. Faust berechnet den Einfluß verschiedener Weiten. Es läßt sich im allgemeinen das Poisseuille'sche Gesetz anwenden. — Bei weiteren Röhren ist die Aufstiegzeit in weiten Grenzen unabhängig von der Größe der Blase. R. E. Lg.

Fonio, A., **Das Coagulovimeter.** (Correspondenzblatt f. Schweizer Aerzte 1918, Nr. 18.)

Als Gerinnungswalenz wird die Fähigkeit einer Blutart bezeichnet, eine bestimmte, meßbare Gerinnungshemmung zu überwinden: Ein Blut, das schon im Kreislauf eine gerinnungshemmende Substanz enthält, z. B. Gallensalze bei Ikterus, wird durch einen geringeren Zusatz der Hemmung am Gerinnen verhindert werden als in der Norm. — Das Prinzip der Bestimmung der Gerinnungswalenz beruht gewissermaßen auf ihrer Titration: Die gleiche Blutmenge wird zusammengebracht mit $MgSO_4$ -Lösungen steigender Konzentration. R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, **Beiträge zur Chemie der Eiweißkörper.** (Biochem. Zeitschr. 102, 89, 1920.)

Die Reindarstellung von Eiweißkörpern gelingt durch Koagulierung mit einer großen Menge 90 proz. Alkohol in der Hitze, Abguß der alkohollöslichen Abbauprodukte und Auskochen der im Koagulum enthaltenen (alkoholfällbaren) Albumosen und Peptone mit Wasser. Eine Hydrolyse der letzteren sei bisher nicht zu erwarten, weil die löslichkeitsvermittelnden niederen Abbauprodukte fehlen. Aus diesem Grund ist auch das gewonnene reine Eiweißpulver ganz wasserunlöslich. — Auch eine Analyse kann sich hierauf aufbauen. R. E. Lg.

Heilbronn, A., **Neue Methode zur Messung der Plasmaviskosität.** (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 36, 5, 1919.)

In das zu untersuchende Myxomyzetenplasma wird ein mikroskopisch kleines Eisenstäbchen gebracht und dann die Stromstärke gemessen, welche zur Ueberwindung der Reibungswiderstände bei einer Drehung nötig ist. — Die durch Wärme, Feuchtigkeit usw. stark beeinflussten Schwankungen der Plasmaviskosität lassen sich nach Ansicht des Verf. nicht allein erklären durch die Gesetze der Kolloidchemie. Er nimmt deshalb Eingriffe eines „inneren vitalen Faktors“ an. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Boresch, K., **Ueber den Eintritt und die emulgierende Wirkung verschiedener Stoffe in Blattzellen von Funtalis antipyrctica.** (Biochem. Zeitschr. 101, 110, 1919.)

Boresch hatte darin Fettknäuel gefunden. Diese lassen sich intravital und reversibel emulgieren (in Tröpfchen umwandeln) durch Alkohole von Propylalkohol aufwärts, gewisse Phenole, Alkaloide, Ammoniak, seine Salze und Derivate. R. E. Lg.

Fitting, H., **Untersuchungen über die Aufnahme und über anomale osmotische Koeffizienten von**

Glyzerin und Harnstoff. (Jahrb. f. wiss. Bot. 59, 1, 1919.)

Fitting schließt aus seiner sehr umfangreichen Untersuchung an Rhoeco-Zellen, „daß die osmotischen Koeffizienten und auch die Grenzkonzentrationen keine physikalisch-chemischen, sondern physiologisch bedingte Größen sind. Infolgedessen verlieren die Grenzkonzentrationen und die osmotischen Koeffizienten auch viel von ihrer Bedeutung für die Ermittlung der osmotischen Werte von Zellen. Der osmotische Wert einer Zelle ist also nicht die isosmotische Konzentration des Stoffes, die eben Plasmolyse hervorruft; vielmehr sind die zur Plasmolyse verwendeten Lösungen vielfach weniger wirksam, als es ihrem osmotischen Druck entspricht.“ R. E. Lg.

Herzfeld, E., u. R. Klinger, Zur Chemie des Blutfarbstoffes. (Biochem. Zeitschr. 100, 64, 1919.)

Hämoglobin war bisher aufgefaßt worden als eine Verbindung von Eiweiß (Globin) mit Hämatin. Letzteres kann aber nicht im eigentlichen Eiweißmolekül verankert sein. Denn es läßt sich zu leicht davon abtrennen. Wie die anderen kolloidlöslichen Eiweiße soll auch jenes Globin an seiner Oberfläche Eiweißabbauprodukte besitzen. An diesen soll das Hämatin „nicht als chemische Verbindung (im engeren Sinne des Wortes) sondern bloß ganz locker auf Grund von Nebenaaffinitäten festgehalten, d. h. adsorbiert sein.“ [Diese Definition der Adsorption ist zu beachten! Ref.] Auch Oxy-, Met-, CO-Hämoglobin, Säure- oder Alkalihämatin usw. entstehen nicht durch irgendwie tiefergreifende (eigentlich chemische) Veränderungen des Farbstoffs; „es kann sich vielmehr nur um Adsorptionsverbindungen, um Anlagerung der betreffenden Gas-, Säure- oder Alkalimoleküle an dem eigentlichen und unversehrt bleibenden Farbstoff handeln.“ Trotz Aenderung der spektroskopischen Eigenschaften desselben. R. E. Lg.

Hirsch, P., Immunochemische Studien. I. Untersuchungen über Rizin mittels des Interferometers. (Fermentforschung 2, 269, 1919.)

Man kann Rizin seinen Lösungen durch rote Blutkörperchen quantitativ entziehen. Verf. weiß nicht, ob er dies mit Kobert als eine echte Adsorption auffassen soll. R. E. Lg.

Kohler, R., Ueber den Einfluß adsorbierbarer (besonders kolloider) Stoffe auf den Ausfall der Harnsäure und ihrer Salze aus übersättigter Lösung. (Zeitschr. f. klin. Med. 88, Heft 1, 1919.)

Zur Erklärung der großen „Löslichkeit“ der Harnsäure in tierischen Flüssigkeiten sind die Kolloide überflüssig oder mindestens nebensächlich. Denn die Ausfällung der freien Harnsäure und der Urate aus übersättigter Lösung wird nur im geringen Maße durch zugesetzte Kolloide verzögert. R. E. Lg.

Langer, H., Ueber den Einfluß von Metallsalzen auf die Diastase in lebenden Pflanzenzellen. (Wien. klin. Wochenschr. 30, Nr. 40, 1917.)

Die während des Tags im Pflanzenblatt gebildete Stärke verschwindet während der Nacht infolge Diastasewirkung. Spuren CuSO_4 oder AgNO_3 verhindern nach Baumgarten die Diastasewirkung. Auf Grund hiervon Versuche mit Blättern von *Tropaeolum majus*: Die 20 cm langen Stengel tauchten einmal in reines Wasser, das andere Mal in CuSO_4 1. 10^{-5} Mol. Im Gegensatz zu ersteren blieb bei letzteren die Jodprobe auf Stärke erhalten. Die Diastase war also hier inaktiviert. — Die CuSO_4 -Lösung brauchte eine Stunde

zum Aufstieg in dem 20 cm langen Stengel. Langer fragt, „ob das Aufsteigen der Salze im Stengel lediglich auf Diffusion zurückzuführen sei, oder ob auch Adsorptionserscheinungen hierbei eine wesentliche Rolle spielen.“ [Für Diffusion ist die Geschwindigkeit außerordentlich viel zu groß. Ref.] R. E. Lg.

Melanby, J., Die Zusammensetzung der Stärke. I. Fällung durch kolloides Eisen. II. Fällung durch Jod und Elektrolyte. (Biochem. Journ. 13, 28, 1919.)

Eine Stärkelösung wurde hergestellt durch Zugabe einer in wenig kaltem Wasser verteilten Kartoffelstärke-suspension zu kochendem Wasser und eine Minute langem weiteren Kochen. Nach dem Verhalten zu einem Eisensol lassen sich darin drei Fraktionen der Stärke-Granulose erkennen: α wird schon vom elektrolytfreien Eisensol gefällt (80 Proz.), β durch elektrolythaltiges Eisensol (9 Proz.), γ wird unter keinen Bedingungen vom Eisensol gefällt (11 Proz.). — Versuche mit Jod bei Gegenwart von Elektrolyten zeigen, daß in der Stärke ein nicht mit J_2 reagierender unlöslicher Bestandteil (Amylo-Zellulose) vorhanden ist. Alle löslichen Bestandteile werden durch J_2 + Elektrolyte niedergeschlagen. Die letzte Fraktion ist mit J_2 braun gefärbt.

Demnach enthält die Stärke mehrere Polymere, vom Amylodextrin bis zur Amylo-Zellulose. — Jod reagiert nach stöchiometrischen Verhältnissen mit Stärken. Es entsprechen 1600 g Stärke 127 g Jod. Demnach die Formel $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{10}$. Für Stärke-Granulose ergibt sich daraus $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_6$. — Neben dieser chemischen Bindung wird ein Teil des Jod-Ueberschusses (je nach seiner Menge in der Lösung mehr oder weniger) adsorbiert. R. E. Lg.

Maggi, H., Zur Frage der Diastasemodell-eigenschaften des Formaldehyds. Versuche über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke. (Fermentforschung 2, 304, 1919.)

Eine unerhört detaillierte Darstellung, welche die Woker'sche Ansicht stützen soll. R. E. Lg.

Rogoff, J. M., Der Uebergang der inneren Sekretion der Schilddrüse ins Blut. (Journ. of Pharmacol. and exp. Therap. 12, 193, 1918.)

Bekanntlich haben die Follikel der Schilddrüse keine Ausführungsgänge. Wie kommt der wirksame Bestandteil derselben, das sogen. „Kolloid“ heraus? Rogoff glückte es, bei einem Hundeversuch, im Blut der Schilddrüse auf biologischem Wege die wirksame Substanz der Schilddrüse nachzuweisen. Anorganisches Jod hätte nicht jene Wirkung gehabt. Die Art des Uebertritts des kolloiden Stoffes wird jedoch nicht erörtert. R. E. Lg.

Shearer, C., Untersuchungen über die Wirkung von Elektrolyten auf Bakterien. I. Die Wirkung von ein- und zweiwertigen Salzen auf die Leitfähigkeit von Bakterienemulsionen. (Journ. of Hygiene 18, 337, 1919.)

Emulsionen von *Meningococcus* und *B. coli* (lebend) zeigen (bei Wahrung der Isotonie) nach Zusatz aller einwertiger Kationen (mit Ausnahme des H) eine erhöhte Leitfähigkeit oder verminderten Widerstand. Sterben die Bakterien darin nach einiger Zeit ab, so zeigt sich nur die Leitfähigkeit der die Bakterien umspülenden Lösung. Zewertige Kationen und das H-Ion lassen zuerst die Leitfähigkeit sinken oder den Widerstand erhöhen. Dann folgt eine irreversible Leitfähigkeitserhöhung. In einer balanzierten Lösung wie Seewasser, Blutplasma, Ringerlösung, in welcher etwas Ca Cl_2 die Wirkung einer größeren Menge

NaCl und KCl ausgleicht, ändert sich die Leitfähigkeit der Bakterien nicht.

Tote Bakterien setzen dem Durchgang der Ionen der Lösung nur geringen Widerstand entgegen. Der verhältnismäßig hohe Widerstand der lebenden ist also irgendwie mit den Lebenserscheinungen verbunden.

R. E. Lg.

Shearer, C., Die Wirkung von Elektrolyten auf die elektrische Leitfähigkeit der Bakterienzelle und ihr Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Zellen in einem elektrischen Felde. (Proc. of the Cambridge Philos. Soc. 19, 263, 1919.)

War bei den genannten Bakterienemulsionen durch Verteilung in NaCl-Lösung der Widerstand gegen den Durchgang des Stroms gesunken, so kann Zusatz von wenig CaCl₂ den Widerstand wieder steigern und die Zellen am Leben erhalten. Ueberhaupt zeigte sich hier im Antagonismus der Salze manche Uebereinstimmung mit den von Loeb, Osterhout u. a. gemachten Beobachtungen an tierischen und pflanzlichen Zellen. — Salze mit einem dreiwertigen Kation, z. B. La (NO₃)₃, verändern in isotonischer Lösung den Widerstand der Bakterienemulsionen nicht, hemmen aber deren Wanderung zur Anode und können zur Ausflockung führen.

R. E. Lg.

Spruit, C., Ueber den Einfluß von Elektrolyten auf die Beweglichkeit von Chlamydomonas variabilis Dangeard. (Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam. Proceedings. 21, 782, 1919.)

Diese Planktonart reagiert auf die Schwerkraft (auch auf Licht und Chemotaktika) unter dem Einfluß von Elektrolyten in einer Weise, daß man an analoge Wirkungen der betr. Elektrolyte auf die Ausflockung usw. von Kolloiden denken muß. Es handelt sich um eine Wirkung der Säuren, Alkalien und Salze auf die Kolloide des Protoplasmas. Nach Untersuchungen von Hardy verhalten sich die Globuline fast ebenso. „Die Plasmakolloide würden emulsoide Stoffe mit einigen suspensoiden Eigenschaften sein.“

R. E. Lg.

Stiles, W., u. F. Kidd, Die Geschwindigkeitsvergleichung der Absorption von verschiedenen Salzen durch Pflanzengewebe. (Proc. of the Roy. Soc. [B.] 90, 487, 1919.)

Die mittels Leitfähigkeit bestimmten Adsorptionsgeschwindigkeiten von verschiedenen 0,02 n Salzen durch Kartoffel- und Rübenstärke weisen manche Ähnlichkeiten auf mit den an anderem Material erhaltenen Resultaten von Ruhland, Fitting, Troendle und anderen. Jedoch wird diesen Forschern der Vorwurf gemacht, daß sie nicht genügend die Resultate der Anfangsperiode und des entgültig erreichten Gleichgewichts auseinander gehalten haben. Die Salze sind meist in ganz verschiedener Reihenfolge aufzustellen, je nachdem man das erstere oder das zweite meint. Bei ersterem spielt die Diffusionsgeschwindigkeit der betr. Ionen eine große Rolle, bei dem zweiten nicht. Beim zweiten ist auffallend, daß die zweiwertigen Ionen (Ca, Mg, SO₄) viel geringer absorbiert werden als die einwertigen (K, Na, NO₃, Cl).

Die Angabe von Rothert und Meurer wird bestätigt, daß aus Al₂ (SO₄)₃ das Kation viel rascher adsorbiert wird als das Anion.

R. E. Lg.

Traube, J., Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Befruchtungsvorgang. (Zeitschr. f. Sexualwiss. 4, Heft 9, 1918.)

Durch das Spermatozoon gelangen oberflächenaktive Stoffe in das Ei. Diese wirken katalytisch verlangsamt auf die Oxydations- und andere Vor-

gänge. „Dies scheint offenbar für die Lebensdauer und die Entwicklung der Eier von besonderer Bedeutung zu sein.“

R. E. Lg.

Zwaardemaker, H., Radio-Antagonismus und Gleichgewicht der Ionen. (Compt. rend. d. l. Soc. d. Biol. 82, 625, 1919.)

Das J. Loeb'sche Ionenungleichgewicht der von Organismen erträglichen Elektrolytmischungen ist kolloidchemisch zu deuten: Ca hat eine adstringierende Wirkung auf die Gele der Gewebe; Na hat eine aufweichende Wirkung. Beides muß — durch Benutzung einer Mischung vermieden werden.

K wirkt in der Ringerlösung durch seine Radioaktivität. Es kann durch radioäquivalente Mengen anderer radioaktiver Elemente ersetzt werden, nicht aber durch radioinaktive.

R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Dauzère, C., Ueber die Bildung von Basaltsäulen. (Compt. rend. 164, 76, 1919.)

Longchambon (Bull. Soc. geol. 1913, 38.) hatte die Basaltsäulen erklärt durch ein zelliges Erstarren des Magmas. Man kann dieses nachahmen durch Erstarrenlassen von geschmolzenem Natronsalpeter. Die Oberfläche bleibt unzerteilt. Darunter treten die Säulen auf, die sich auch regelmäßig quer teilen. — Außerdem muß man rechnen mit einer Kontraktion der schon festgewordenen Masse. Dadurch können z. B. Olivinkristalle zerrissen werden.

R. E. Lg.

Fléissner, H., Die Bildung fossiler Kohlen im Zusammenhang mit Verwitterungsvorgängen. (Berg- u. Hüttenmännisches Jahrbuch 1919, I.)

Die bei der Verwitterung der Silikate entstehenden alkalischen Lösungen wirkten auf die Braunkohlen, indem sie Humussubstanzen herauslösten und wegführten. Die Braunkohle ging in eine Gallerte über, welche einschrumpfte und dann die Steinkohlenflöze bildete. Die kolloid gelösten Humusstoffe wurden teils vom Boden adsorbiert. Vielleicht ging aus ihnen, wenn sie ausgefällt wurden, manche humose Kohlenart hervor, z. B. der „Kapuziner“ bei Dux in Böhmen.

R. E. Lg.

Flörke, W., Ueber die künstliche Verwitterung von Silikatgesteinen unter dem Einfluß von schwefliger Säure. (Dissert., Giessen 1915.)

Gasförmige SO₂ wirkte auf Tiefengesteine. Ähnlich wie bei Kalken (vgl. E. Kaiser, Steinbuch 1910) kann eine Rindenbildung auftreten, welche schützend gegen den weiteren Angriff wirkt. Hier besteht sie in der Hauptsache aus SiO₂.

R. E. Lg.

Hissink, D. J., Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionerscheinungen im Boden. V. Verschiedenes über die Bedeutung des Adsorptionsvermögens des Bodens für die Praxis. (Cultura. 31, 1, 1919.)

Abschnitte: 1. Gegenwärtige Auffassung der regelnden Wirkung der Bodenadsorption auf die Konzentration der Bodenlösungen. 2. Der Begriff Adsorption. 3. Ueber das Wesen der Adsorption. (= Konzentrationsänderungen in der Grenzfläche zweier Phasen. 4. Anwendung auf den Boden. (= Entstehung chemischer Verbindungen der adsorbierten Kationen und der Humus- bzw. Kieselsäuren. Nur Kationen, nicht Salze werden festgehalten.) 5. Verdrängende und freie Adsorption. 6. Scheinbare Adsorption. (= Die

Festhaltung des Fe_2O_3 ist keine Adsorption. Phosphorsäure wird nur chemisch festgehalten durch etwa vorhandenen Kalk.) 7. Regelnde Wirkung der Bodenadsorption auf die Konzentration der Bodenlösung. (= Einwände gegen Raman.) R. E. Lg.

Hissink, D. J., Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionerscheinungen im Boden. III. Ueber die Bindungsstärke des Bodens für adsorptiv gebundene Basen. (Chem. Weekblad. 16, 1128, 1919.)

Die im Tonerde-Humuskomplex des Bodens anwesenden Basen des Ca, Mg, K, Na lassen sich bekanntlich durch eine Behandlung mit NH_4Cl -Lösung durch äquivalente Mengen von NH_4OH verdrängen. Diese Erscheinung ist unkehrbar.

„Die Tatsache, daß der Gleichgewichtszustand bei diesem Auswechselungsprozess sehr schnell zustande kommt, veranlaßt die Auffassung, daß es sich hier handelt um die Reaktion zwischen den Kationen der Lösung und sehr leicht erreichbaren, also an der Oberfläche der Tonerde-Humus-Teilchen gelegenen Kationen des Bodens.“

Bei Behandlung eines Permutits mit FeCl_3 wird das Fe in nicht austauschbarer Form, wahrscheinlich als $\text{Fe}(\text{OH})_3$, festgehalten. Ca-Permutit ist negativ, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ positiv geladen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Ausflockung. R. E. Lg.

Hager, G., Die Umwandlung des Aetzkalkes im Boden und die Löslichkeit der gebildeten Kalkverbindungen in ihren Beziehungen zur Theorie der Kalkwirkungen. (Journ. f. Landw. 65, 245, 1917.)

Ein großer Teil des Aetzkalkes wird in feinerreichen Böden nicht durch CO_2 sondern durch Adsorption auf den kolloiden Bodenbestandteilen gebunden. Die Krümelbildung steht damit in Zusammenhang. R. E. Lg.

Odén, Sv., Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure. (Journ. f. Landwirtsch. 1919, 177.)

Bestätigung der Angabe von Th. Schloesing und E. Fickendey, daß eine ausgesprochene Schutzwirkung von Humus auf Tone vorhanden ist. Sie ist von gleicher Größenordnung wie diejenige anderer Schutzkolloide, wird aber durch die ziemlich große Elektrolytempfindlichkeit der Humuskolloide größeren Elektrolytkonzentrationen gegenüber begrenzt. Die Schutzwirkung erweist sich gegenüber verschiedenen Tönen und Elektrolyten als „spezifisch“, sodaß die Frage nach dem Wesen der Schutzwirkung noch ungeklärt ist. R. E. Lg.

Odén, Sv., Ueber die Einwirkung von Kalk auf saure Humusböden. (Medd. fr. Statens Skogs-försöksanst. 1917, 1287.)

Der saure Charakter ungekalkter Humusböden dürfte nicht durch Humussäuren veranlaßt sein, sondern durch adsorbierte organische Säuren von einfacher Zusammensetzung (z. B. Oxalsäure). Für dies scheint Kalziumhumat ein ausgezeichnetes Neutralisationsmittel zu sein. — Die reinen Humussäuren binden zwar etwas weniger Wasser als die gekalkten. Der Unterschied ist jedoch so gering, daß er praktisch nicht in Betracht kommt. Danach ist es unwahrscheinlich, daß der Xerophythismus der Hochmoorpflanzen seine Ursache in einem Wassermangel des Bodens habe. Aber möglicherweise könnte in der geringen Beweglichkeit des Wassers in den kolloiden Humuskomplexen eine Gefahr dafür vorliegen, daß die Wurzeln nicht genügend schnell mit Wasser versorgt werden können. R. E. Lg.

Partington, J. R., Die Oxydation der Kohle. (Chem. News. 118, 50, 1919.)

Zuerst wird Sauerstoff adsorbiert. Dann erst folgt die Bildung von CO und CO_2 . [Mit einer „mechanischen Bindung“ des O_2 durch Kohle rechnet auch das D. R. P. 312286 der Sprenglufugesellschaft zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft. Ref.] R. E. Lg.

Richardson, C., Gilsonit und Grahamit: Der Erfolg einer Petroleum-Metamorphose in besonderer Umgebung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8, 493, 1916.)

Zwei bereits in der Literatur bekannte kolloide Mineralien: In Adern vorkommende Abkömmlinge des Petroleums. Während Asphalt zu sehr erheblichem Teil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, enthält Gilsonit nur einen sehr kleinen Teil davon. Gilsonit (Untahit) von Utah kann so weich sein, daß er an der Sonne schmilzt. Der in Cuba, Trinidad, Colorado vorkommende Grahamit kann dagegen eine beträchtliche Härte erreichen. R. E. Lg.

Tammann, G., Die Entstehung des muscheligen Bruchs. (Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 1919, 1.)

Wenn durch einen Schlag in einem Glasstück longitudinale Wellen erzeugt werden, und sich hierbei eine Rißfläche bildet, so wird diese von den Stellen erhöhten Drucks abgelenkt. Dadurch entstehen auf der Rißfläche konzentrische um die Schlagstelle verlaufende Wellentäler und Wellenberge. Die zuweilen auch auftretenden radialen Strahlen sind wohl bedingt durch eine Störung der Longitudinalwelle durch Inhomogenitäten. R. E. Lg.

Weigel, O., Die Wasserbindungen in den Zeolithen. (Sitz. Ber. d. Ges. z. Bef. d. Nat. zu Marburg 1919, Nr. 5, 1.)

Gegenüber den Angriffen von A. Beutel, K. Blaschke und G. Stoklossa wird die Ansicht von F. Rinne gestützt, daß die Zeolithe kristalline Substanzen mit mikroskopischem Kolloidzustand seien. R. E. Lg.

Wetzel, W., Die Methoden der Geologie. (Natur und Kultur 17, Dez.-Heft, 1919.)

U. a. Abbildung von einem „Feuerstein“ (eiszeitliches Geschiebe) mit Kolloidbänderung. Die eigenartige konzentrischschalige Struktur ist nur verständlich unter der Annahme, daß die Mineralausscheidung einst ein gallertartiges Stadium bei Gegenwart von reichlich Wasser durchlaufen hat.“ R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Duhamel, B. G., Eine biologische Wirkung des kolloiden Schwefels. (Compt. rend. d. l. Soc. d. Biol. 82, 508, 1919.)

Intravenöse Injektionen von kolloidem S beim Kaninchen. Im Gegensatz zur ungiftigen weißen Modifikation ist die gelbe stark giftig. Ursache ist die rasche H_2S -Bildung daraus. R. E. Lg.

Friedberger, E., Eine neue Methode (Kapillarsteigmethode) zur Trennung von Thyphus und Koli nebst allgemeinen Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien in Filtrierpapier. (Münchn. Med. Wochenschr. 66, 1372, 1919.)

Verschiedene Bakterienarten eines Gemisches steigen infolge des verschiedenen Adsorptions- und Kapillarsteigvermögens elektiv bis zu verschiedenen Höhen des eingetauchten Filtrierpapierdochtes auf.

Von den untersuchten Bakterienarten war das kapillare Steigvermögen am geringsten bei *Sarcina lutea*, am höchsten bei *Typhus*, Fluoreszens und *Pyozyaneus*. Die Bakterien steigen nicht in den Zwischenräumen zwischen den Papierfasern, sondern in diesen selbst empor. R. E. Lg.

Putter, E., Untersuchungen über das kapillare Steigvermögen der Bakterien im Filtrierpapier (Dissertation, Greifswald 1919.)

Weitere Untersuchungen über die Friedberger-Methode: Die Konzentration der Bakterienaufschwemmung ist nur bei sehr großen Konzentrationsschwankungen von Einfluß auf die Steighöhe. Beweglichkeit und spez. Gew. der Bakterien kommt dabei nicht in Betracht. Grampositive werden im allgemeinen stärker adsorbiert, steigen also weniger hoch als die gramnegativen. Die Adsorption scheint eine mechanische, nicht eine elektrochemische zu sein. Die verschiedenen Filtrierpapiere verhalten sich nur graduell verschieden. Erst weitere Versuche müssen zeigen, ob die Methode für die Praxis Bedeutung erhalten wird. [Kann man den Filtrierpapierstreifen nachher mit Nähragar überziehen und ihn so als Unterlage für das Kulturmedium benutzen? Ref.] R. E. Lg.

Klinger, R., Ueber die Ursache des verschiedenen Steigvermögens der Bakterien im Filtrierpapier. (Münchn. Med. Wochenschr. 67, 74, 1920.)

Auch hier wird die bekannte Hypothese von Herzfeld und Klinger anzuwenden versucht: Der Grund soll liegen in der verschiedenen Wasserbindung der Bakterienoberfläche. Diese ist wieder bedingt durch den Gehalt der Oberfläche an Lösungsvermittlern. „Die Bakterien steigen um so höher, je besser ihre Oberfläche mit wasserlöslichen Stoffen versehen und dadurch dem Wasser eingegliedert ist.“

R. E. Lg.

Kopaczewski, W., Die Bedeutung der physikalischen Vorgänge bei der Entstehung des anaphylatoxischen Shocks. (Compt. rend. d. l. Soc. d. Biol. 82, 590, 1919.)

Zusatz von Suspensionen von Mikroben zu einem normalen Meerschweinenserum bedingt eine Umkehr der Wanderung der Globuline im elektrischen Feld. Bei den damit vergifteten Meerschweinchen war die Oberflächenspannung des Serums vermindert.

R. E. Lg.

Paranjpe, A. S., Vergleichende Versuche über die Resorptions-Geschwindigkeit von Digitalispräparaten aus den Lymphsäcken des Frosches. (Dissert., Heidelberg 1919.)

Während Atropin daraus schon nach 5 Minuten verschwunden ist, dauert es bei den Reinglykosiden mit Digitaliswirkung meist 30 Minuten. Die Resorption des Infuses der Digitalisblätter und der alkoholischen Rohextrakte braucht bedeutend längere Zeit (über 2 Stunden). Wahrscheinlich wirken hier kolloide Bestandteile hemmend. Allerdings ließ sich kein resorptionshemmender Einfluß mit injizierter Gummilösung nachweisen.

R. E. Lg.

Unna, P. G., Pepsin zur äußerlichen Behandlung von epidermalen, kutanen und subkutanen Krankheitsprozessen. (Berl. klin. Wochenschr. 1920, 77.)

Durch Umschläge mit salzsaurem Pepsin kann man das Kollagen von Narben und auch andere pathologische Gewebsteile verdauen. Die Hornschicht wird auf gleichem Wege durchlässiger, sodaß jetzt manche Arzneimittel, z. B. Anästhetika in die Haut eintreten und dort wirksam werden können. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Vageler, Die Schwimmaufbereitung vom Standpunkt der Kolloidchemie. (Zeitschr. f. angew. Chem. 33 [I], 16, 1920.)

Die Mehrzahl der bisherigen Arbeiten hierüber wird als ungenügend wissenschaftlich bezeichnet. „Eine Besserung dieser unbefriedigenden Sachlage ist von einer quantitativen Untersuchung vom Standpunkt der Kolloidchemie, insbesondere einem quantitativen Studium der Absorptionsverhältnisse von Gangart und Erz zu erwarten.“ R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Berg, R., Beitrag zur Kenntnis der Entglasungserscheinungen und deren Verhütung. (Sprechsaal 53, 19, 1920.)

Wegen Mangels an gewissen Rohstoffen neigten die Glasuren des Verf. zuweilen zum Entglasen. „Wie eine leichtbewegliche Flüssigkeit in einem porösen Scherben verschwindet, während eine dickere, ölige darauf stehen bleibt, es werden auch Glasuren im flüssigen Aggregatzustand entweder selbst vom Scherben aufgesaugt oder sie geben Flußmittel an den Scherben ab, während emailleähnliche Glasuren, wie Lauflasuren usw., vom Scherben nicht aufgenommen werden und auch keine Flußmittel an ihn abgeben. Ob nun diese Eigenschaft auf die Zähflüssigkeit oder auf erhöhte Oberflächenspannung zurückzuführen ist, sei dahin gestellt.“ Jedenfalls konnte durch Verwendung emailleartiger Glasuren das Erblinden der Glasuren verhindert werden. Bei diesem tritt auch kein Erblinden durch Sulfatbildung ein.

R. E. Lg.

Bock, L., Ueber Ultramarin. (Farben-Ztg. 25, 672, 1920.)

Bevorzugung der (Schwefel-) Adsorptionstheorie für die auf nassem Wege entstandenen Ultramarine; der konstitutionschemischen Auffassung bei den auf dem Glühwege entstandenen.

R. E. Lg.

Endell, K., Ueber den Zerfall von Hochofenschlacken. (Zement 9, 97, 1920.)

Trotz der zahlreichen Versuche sind die Ursachen für die eigenartige Dispersitätsvergrößerung: das Zerrieseln zu Mehl noch nicht ganz geklärt. Ein hoher Gehalt an MnO und FeO scheint günstig gegen das Zerrieseln zu wirken. Auch ein höherer Gehalt an MgO und Al₂O₃ scheint günstig für die Beständigkeit zu sein.

R. E. Lg.

Ragg, M., Bauxit als Körperfarbe. (Farben-Ztg. 24, 1868, 1919.)

In Caisole im nördlichen Teil der Insel Cherso befindet sich in einer hellgelben Grube ein großes Nest von blauem Bauxit. Den blauen Bauxiten ist ein hoher Gehalt an Schwefel gemeinsam. Die Farbe entsteht vielleicht durch eine kolloide Lösung des Schwefel oder Schwefeleisens im Aluminiumhydroxyd. Es würde dann ein gewisser Zusammenhang mit dem Ultramarin bestehen.

R. E. Lg.

Tafner, H., Das Quarzglas im keramischen Laboratorium. (Sprechsaal 52, 257, 1919.)

Die Angabe, daß die Härte des Quarzglases gleich derjenigen des Quarzes (Mohr = 7) sei, ist falsch. Eine Stahlfeile greift Achat überhaupt nicht an, gutes Porzellan nur schwer. Undurchsichtiges Quarzglas (Quarzugut) erweist sich gegenüber der Feile

als nicht widerstandsfähiger als die härteren Glasarten. — Die Trübung ist durch sehr fein verteilte Luftbläschen bedingt. Beim Ausschleifen werden die Hohlräume teilweise offen gelegt. Bei Benutzung solchen Materials zu Mörsern wird die Reinigung sehr erschwert.

R. E. Lg.

Würzner, K., **Die physikalischen Grundlagen des Abbindens und Erhärtens.** (Zement 1919, Nr. 46 und 47.)

Aus der Untersuchung soll hervorgehen, „daß die Kapillarkraft die rein physikalische Ursache des Abbindens und Erhärtens eines fein gemahlten Bindemittels ist. Mehr oder weniger günstige physikalische Bedingungen für die Wirkung der Kapillarkraft äußern sich in der Höhe der Festigkeit und in sonstigen Eigenschaften des Bindemittels beim Abbinden und Erhärten. Die chemischen Reaktionen zwischen Bindemittel und Anmachwasser lassen sich trennen in solche, welche die Kapillarkraft in Erscheinung treten lassen (chemische Bindung von Wasser) und solche, die verhindern, daß die Wirkung der Kapillarkraft aufgehoben wird (Kristallisation, Gelbildung).“

R. E. Lg.

d) Photographie.

Fleck, C., **Anfertigung billiger Duplikate von seltenen Kupferstichen.** (Sprechsaal 52, 446, 1919.)

Im Gegensatz zu den Bichromaten sind die unbelichteten Teile einer mit FeCl_3 und Weinsäure getränkten Gelatineschicht geberbt, die belichteten ungerberbt. Das ermöglicht die Anfertigung direkter Positive mittels des Pigmentverfahrens.

R. E. Lg.

Fleck, C., **Der Lichenin-Druck.** (Sprechsaal 52, 423, 1919.)

Verwendung der Flechten- oder Moosstärke an Stelle der Gelatine im Pigmentdruck für keramische Zwecke. Durch Zusatz von Zucker, Glycerin und Alkalien zur chromathaltigen Schicht wird deren leichte Entwickelbarkeit herbeigeführt.

R. E. Lg.

Ganga, R., **Expressionistische Photographien.** (Woche 21, 1112, 1919.)

Ueberführung der Halbtöne eines Gelatinenegatives in Striche durch kurze Behandlung mit FeCl_3 -Lösung und danach mit warmem Wasser. [Vgl. auch Kolloid-Zeitschr. 15, 22, 1914.]

R. E. Lg.

Ganga, R., **Wissenschaft und Technik der Photographie.** (Photogr. Industrie 1919, 682.)

Das alte Verfahren des Durchpressens von photographischen Emulsionen durch Fensterleder als Vorläufer der Ultrafiltration.

R. E. Lg.

Guttmann, E., **Ein Verfahren zur Brauchbarmachung aller matten Bromsilber- und Gaslichtpapiere für Zwecke des Bromöldruckes.** (Photogr. Rundsch. 52, 321, 1919.)

Infolge zu starker Härtung der Schicht waren viele Papiere dazu kaum brauchbar. Durch Vorbehandlung mit einer bis zu dreiprozentigen Sodalösung werden sie es. Die so behandelten Schichten vertragen auch weit höhere Temperaturen der Quellungs-bäder. Auch die üblen Wirkungen der Ammoniakbäder, wie Blasen oder teilweises Zerreißen der Schicht sind nicht zu befürchten.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Piezochemie kondensierter Systeme. Von Prof. Dr. Ernst Cohen und Dr. W. Schut. 449 Seiten mit 183 Tabellen und 52 Abb. (Leipzig 1919, Akademische Verlagsgesellschaft.) M. 54,60.

Kein Wort ist von Kolloidchemie die Rede in diesem Buch. Und doch wird sein Inhalt einmal für die Kolloidchemiker von sehr großer Bedeutung werden. Denn es ist zu bedenken, daß ein großer Teil der von der Kolloidchemie behandelten Vorgänge unter ungewöhnlichen Druckverhältnissen steht: Die Kondensationen in den Oberflächenschichten; in den adsorbierten Schichten. Nächstliegendes Beispiel: Reaktion zwischen H_2 und O_2 auf Platinmoor. Indirekt könnten so Stoffe, welche die Oberflächenspannung vermehren oder vermindern, den Ablauf der chemischen Reaktionen beeinflussen. Vgl. dazu Abschnitt 17 über den Einfluß des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit; auch den Unterschied von gleichförmigem (hydrostatischem) und ungleichförmigem Druck. Gerade mit letzterem hat man in der Kapillarchemie viel zu tun. — Abschnitt 16 behandelt den Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit. Es kann hier die Vermutung ausgesprochen werden, daß bei chemischen Umsetzungen in Gallerten die Löslichkeiten infolge von Kondensationen auf den (inneren) Oberflächen andere werden: Ein Beitrag zur Schutzkolloidwirkung. — Die Abschnitte über die Kompressibilität und über den Einfluß des Drucks auf den Schmelzpunkt und die Dichte könnten anregen zum weiteren Studium jener Systeme, von welchen es noch fraglich ist, ob es Suspensoide oder Emulsoide sind. — Beim Lesen des Abschnitts über den Einfluß des Drucks auf das Fließen findet man zwischen den Zeilen, wie sich ein großer Teil der Erdphysik als ein Viskositätsproblem entwickelt. Welches ist der Zustand des Erdinneren? Nur unter Druck wandelt sich Opal (in Wasserglas) zu Quarz um. Usw. — Kapitel 18 behandelt den Einfluß auf die Diffusion. Man denkt dabei an Täuschungen durch Ultrafiltration. — Aber dies Buch ist nicht nur anregend zu vielen eigenen Gedanken; es bringt in übersichtlicher Form ein außerordentlich reiches Material, das vorher zerstreut war.

R. E. Lg.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie

(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Herstellung gelatinearmer Emulsionen. Nr. 301 291. Dr. W. Merckens, Charlottenburg. 6. 3. 1917 (17. 6. 1919). — Bei Herstellung von Brom- und Chlorsilberemulsionen ist eine Mindestmenge von Gelatine notwendig, um frühzeitiges Erstarren der Schicht zu verhüten. Man beobachtete, daß gewisse Stoffe die Eigenschaft haben, Gelatine- und Leimlösungen, selbst bei ziemlich hohen Hitzegraden, unter völliger Wasserbindung in Gallerten umzuwandeln. In sehr verdünnten Lösungen tritt Gallertbildung nicht mehr ein, hingegen wird die Viskosität und der Erstarrungspunkt bedeutend erhöht. Derartige Stoffe sind z. B. Formaldehyd in alkalischer Gelatinelösung, essigsäure Tonerde, Ameisensäure Tonerde usw. Solche Zusätze erhöhen in Emulsionen deren Viskosität und Erstarrungspunkt.

Verfahren zur Herstellung haltbarer Suspensionen bzw. kolloider Lösungen. Nr. 313 339. Dipl.-Ing. Walter Riese, Charlottenburg. 17. 3. 1914 (7. 7. 1919). — Bekanntlich entmischen sich wässrige Suspensionen amorpher Stoffe weniger leicht, wenn Zusätze von Leim, Eiweiß, Gummi, Hausenblase, Dextrin u. dgl.

in Wasser gelöst erfolgen. Es wurde nun gefunden, daß wässrige Lösungen von Saponin oder saponinhaltigen Auszügen, z. B. Guillaiaextrakt, auf Suspensionen amorpher bzw. mikrokristalliner Stoffe stark stabilisierend wirken, insbesondere durch Entflockung, welche die Teilchengröße bedeutend vermindert. Durch Wirkung der Saponinlösung tritt eine Kornverkleinerung bis zu ultramikroskopischer Größe ein und die erhaltenen Suspensionen müssen als kolloide Lösungen bezeichnet werden. Beispiel: Man vermischt 1 kg Ruß mit 10 l Wasser, welches etwa 50 g Saponin gelöst enthält, rührt mehrere Stunden lang bis zur Entflockung, d. h. bis sich eine Probe in destilliertem Wasser zu klarer durchsichtiger brauner Flüssigkeit löst. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß amorphe Stoffe mit wässrigen Lösungen von Saponin oder saponinhaltigen Extrakten behandelt werden.

Verfahren zur Herstellung von Fette-mulsionen zum Fetten von Leder aller Art und zur Fettergung. Nr. 313803. Dr. Otto Röhm, Darmstadt. 1. 6. 1917 (22. 7. 1919). — Das Fetten von Leder geschieht durch Fette-mulsionen, welche Öle und Fette in sehr feiner Emulgierung enthalten. Beste Emulsion ist Eigelb, welches als Emulgiermittel Eiweiß enthält. Auch Degras mit Seifen und Eiweißstoffen als Emulgiermittel findet Anwendung, ferner Oellösungen, durch Sulfurieren von Ölen erhalten. Es wurde gefunden, daß die gleichmäßige Verteilung der Öle und Fette in derartigen Emulsionen durch Vermischen mit hochkolloidem Ton sehr gefördert wird. Derartige Mischungen lassen sich sehr gleichmäßig mit Wasser anrühren, ohne Fett abzuscheiden, dringen gut in das Leder ein und fetten es zugleich. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß das Öl oder Fett durch Verreiben mit hochkolloidem Ton oder ähnlichen Mineralien, gegebenenfalls unter Zusatz eines flüchtigen Fettlösungsmittels, emulgiert wird.

Verfahren zum Wasserlöslichmachen bzw. Emulgierbarmachen von wasserunlöslichen Flüssigkeiten oder Lösungen. Nr. 314017. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 19. 12. 1915 (29. 7. 1919). — Durch Sulfonieren von Destillaten der sogenannten „flüssigen Harze“ (Tallöl), welche bei der Zellstoffgewinnung abfallen, entstehen sulfonierte Körper, welche sich als Türkischrotölersatz verwenden lassen. Mit Hilfe dieser Stoffe können Öle und Fette, überhaupt alle organischen wasserunlöslichen Flüssigkeiten, auch Lösungen fester organischer Stoffe in mit Wasser emulgierbare oder klar lösliche Form übergeführt werden. Man erhält z. B. durch Mischen der sulfonierten Körper mit Mineralölen oder fetten Ölen Bohreröle und Schmiermittel, durch Vermischen mit Phenolen, Teerölen u. dgl. wasserlösliche Desinfektionsmittel, ferner bei Anwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Wasch- und Entfettungsmittel. Weiter erhält man aus den sulfonierten Körpern selbst durch geeignete Behandlung Produkte, welche als Beizen, Schlichten, Appreturen u. dgl. Verwendung finden können.

Entlüftung viskoser oder kolloider Lösungen und ähnlicher Massen. Nr. 317869. A. Thilmany, Godesberg a. Rh. 20. 2. 1919 (3. 1. 1920). — Es ist schwierig, fein verteilte Luftbläschen aus zähen Viskosen u. dgl. zu entfernen, einfaches Vakuum ist hierzu nicht genügend. Nach vorliegender Erfindung bewirkt eine einfache Vorrichtung das Entlüften ohne Aufsicht und die Vorrichtung kann in die geschlossene Leitung eingeschaltet werden. Die zu entlüftende kolloide Lösung wird einer im Innern einer Siebtrommel sich

drehenden und gleichzeitig hin und her gehenden zweiten Siebtrommel zugeführt, durch beide Siebmäntel durchgesogen, dabei zerrieben, zermahlen und entlüftet. Dann gelangt die entlüftete kolloide Masse in ein beide Siebtrommeln umgebendes Gehäuse und wird nach unten zu abgeführt. Die ganze Vorrichtung steht unter Luftleere.

Füllung für die Schauräume von Schmiervorrichtungen mit Schmiermitteln in Form wässriger Emulsionen. Nr. 318735. Deutsche Vacuum-Oel-A.-G., Hamburg. 1. 5. 1919 (5. 2. 1920). — Man füllt die Schaugläser an Schmiervorrichtungen gewöhnlich mit Salzwasser oder Glycerin. Der Öeltropfen steigt glatt in die Höhe. Dient als Schmiermittel eine wässrige Emulsion, so sind derartige Füllungen nicht anwendbar, da sich das Schmiermittel mit dem Füllmittel verbinden würde. Nach vorliegender Erfindung sollen für die Füllungen der Schaugläser bei Anwendung wässriger Emulsionen als Schmiermittel flüssige, chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Dichloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachloräther usw. angewendet werden. Diese Kohlenwasserstoffe verbinden sich nicht mit dem Schmiermittel, lassen den Schmiermitteltropfen glatt in die Höhe steigen, die Füllung ist klar, das Füllmittel nicht brennbar.

Verfahren zum Koagulieren von Kautschukmilchsaft. Nr. 320170. Alban Bryne, Birmingham, Engl. 29. 11. 1912 (10. 4. 1920). — Nach vorliegendem Verfahren wird der Kautschukmilchsaft dadurch zum Gerinnen gebracht und geräuchert, daß er Dämpfen ausgesetzt wird, welche bei der destruktiven Destillation von Holzabfällen usw. sich entwickeln, z. B. aus Holzteer, rohem Holzessig. Man bringt diese Dämpfe unter Druck mit dem Milchsaft in Berührung oder leitet die Dämpfe in Kammern, in denen Rohkautschuk sich befindet.

Verfahren zur Herstellung von Kamferemulsionen. Nr. 303537. Saccharinfabrik, A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost. 29. 6. 1913 (29. 1. 1918). — Aus Kampfer und Emulsionsmitteln, z. B. Mandelöl oder arabischem Gummi bereitete Kamferemulsionen sind zur subkutanen Injektion nicht geeignet, da sie sich beim Sterilisieren wieder entmischen und auch sehr grober Art sind. Es wurde gefunden, daß Lezithin den Kampfer in feinsten Weise zu emulgieren vermag, so daß sich derartige Lösungen beliebig oft durch Filtrierpapier filtrieren lassen. Solche Kamferemulsionen (bis zu 5 Proz. Kampfer enthaltend) entmischen sich beim Sterilisieren nicht und sind sehr haltbar. Man löst Kampfer in wenig Äther, Methylalkohol u. dgl. und behandelt die Lösung mit Wasser bei Gegenwart von Lipiden.

Verfahren zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von Schmierölersatzmitteln, insbesondere Teerölen u. dgl., für kolloide Schmierstoffe, z. B. kolloiden Graphit. Nr. 312376. Walter Ostwald, Großbothen i. Sa. 30. 9. 1917 (22. 5. 1919). — Bekanntlich lassen sich Schmieröle durch Zusatz von kolloidem Graphit merklich verbessern, während der Graphit ausfällt bei Ersatzschmierölen, d. h. nicht sorgfältig raffinierten Mineralölen, Ölen aus Steinkohlenteer, Braunkohlenteer und ähnlichen Stoffen. Es gelingt jedoch, diesen Uebelstand durch Zusatz von alkalischen Stoffen zu beseitigen. Beispiel: Man erhitzt Steinkohlenteerfettöl auf 110° und setzt 2 Proz. kalzinierter Soda hinzu. Dann wird das Öl nach dem Erkalten mit 5 Proz. kolloidem Graphit (Kollag) innig verührt. Beim Filtrieren bleiben etwa 20 Proz. Graphit im

Filter, die übrigen 80 Proz. bleiben im Oel, setzen sich nicht ab. Besonders günstig wirken als Zusätze Magnesiumhydroxyd und Natriumdiphosphat. — Nach dem Zusatzpatente Nr. 312937 vom 2. Februar 1918 (20. 6. 1919) lassen sich als alkalische Zusatzstoffe auch organische Basen, z. B. Pyridin, benutzen.

Verfahren zum Eindicken und Trocknen von Emulsionen und Suspensionen, sowie zur Ausführung chemischer Reaktionen bei denselben. Nr. 303942. Georg A. Krause, München. 7. 7. 1916 (25. 2. 1920). Zusatz zum Patent 297388. — Nach dem Hauptpatent werden Lösungen behufs Eindampfens oder Eindickens von der Zuführungsstelle im Innern des Verdampfungsraumes aus in Schwaden feinsten Nebelteilchen nach allen Seiten ausgebreitet, und ein gegen diesen Schwaden geführtes gas- oder dampfförmiges Trockenmittel durchdringt den Nebelschwaden besonders an den Randteilen. Es zeigte sich, daß auch Emulsionen jeder Art, z. B. Milch, Blut, Marmeladen u. dgl. auf diese Weise eingedickt oder getrocknet werden können ohne ihre spezifischen Eigenschaften, wie Emulsionsfähigkeit, Geschmack, Geruch zu verlieren. Ebenso lassen sich Suspensionen aller Art durch die feine Zerstäubung beim Trocknen in sehr feines Pulver von sehr geringem spezifischen Gewicht umwandeln.

Verfahren zur Herstellung kolloider Lösungen von Metallen. Nr. 320796. H. Crookes und L. Stroud, London. 7. 12. 1913 (30. 5. 1920). — Es wurde gefunden, daß in manchen Fällen Metallkolloide, welche sehr ausgeprägte, unter dem Ultramikroskop bemerkbare Brown'sche Bewegung haben, durch reduzierende Wirkung zwischen Pepton und dem angewendeten Metallsalz hergestellt werden können. Man setzt zu einer neutralen, kochsalzfreien Peptonlösung eine gleiche Menge einer sehr dünnen alkalifreien Lösung eines Metallsalzes unter Zugabe von 0,1 Proz. Phenol. Nach vorliegendem Verfahren ist es möglich, Silberkolloid, Eisenkolloide usw. darzustellen. Durch Zusatz von etwas Phenol wird die kolloide Lösung dauernd haltbar. Nach dem Patentanspruch kennzeichnet sich das Verfahren dadurch, daß zu einer neutralen, kochsalzfreien Peptonlösung eine gleiche Menge einer sehr dünnen alkalifreien Lösung eines Metallsalzes (1 Teil Metall in 1000 Teilen Lösung) zugemischt wird, zweckmäßig unter Zugabe von 0,1 Proz. Phenol.

Verfahren zum Reinigen von Flüssigkeiten mittelst kolloider Kieselsäure. Nr. 320846. Otto Biemann, Magdeburg. 22. 11. 1916 (26. 4. 1920). — Nach dem neuen Verfahren benutzt man mittelst Kohlensäure gefällte voluminöse Kieselsäure, welche durch Einleiten von Kohlensäure in verdünnte Kali- oder Natronsilikatlösung erhalten wird. Diese kolloide Kieselsäure besitzt infolge ihrer großen Affinität bedeutende chemische Wirkung und wirkt ausfällend auf nicht gebundene organische und anorganische Salze. Sie schlägt durch physikalische Wirkung, durch ihre schleimige Beschaffenheit und große Berührungsfläche die in Flüssigkeiten suspendierten Stoffe nieder. Auf diese Weise lassen sich Flüssigkeiten entsalzen, geschmack-, geruch- und farblos machen. Die kolloide Kieselsäure wird wie folgt hergestellt: In stark verdünntes Natronsilikat leitet man Kohlensäure bis zur Bildung des Kolloides ein, verrührt dasselbe mit kohlensaurem Wasser und wäscht bis zur Neutralität aus. Man läßt dann absetzen und zieht die Flüssigkeit ab, die kolloide Kieselsäure bleibt gereinigt zurück.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 12a, 2. K. 62252. Georg A. Krause, München, Steinsdorfstr. 21. Verfahren und Vorrichtungen zum **Verdampfen oder Eindicken von Lösungen, Emulsionen und Suspensionen, sowie zur Ausführung chemischer Reaktionen**. 1. 5. 16. (28. 6. 20.)
- 1a, 25. E. 25314. Ferdinand Peter Egeberg, Christiania; Vertr.: Dr. G. Winterfeld, Pat.-Anw., Berlin SW 61. Verfahren zur **Konzentration von Mineralien nach dem Schwimmverfahren**. 8. 6. 20. Amerika 21. 3. 17. (15. 7. 20.)
- 1a, 25. Sch. 56675. Kurt Schlitzberger, Goslar a. H., von Garbenstraße 16. Verfahren zur **Aufbereitung von komplexen sulfidischen Erzen nach einem Schaumschwimmverfahren**. 8. 11. 19. (20. 5. 20.)
- 23c, 2. F. 44380. Peter Friesenhahn, Berlin-Grunewald, Hubertusallee 41. Verfahren zur **Herstellung von Lösungs- und Emulgierungsmitteln für Fettstoffe aller Art, Mineralöle u. dgl.** 24. 3. 19. (27. 5. 20.)
- 12i, 32. D. 33734. Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. Verfahren zur **Herstellung kolloidaler Lösungen von Graphit in Wasser**. 20. 9. 17.
- 12g, 1. M. 60988. Julius Müller, Hannover, Hildesheimer Str. 34. Verfahren zur **Herstellung besonders haltbarer kolloidaler Systeme**. 3. 3. 17. (31. 5. 20.)
- 12i, 37. L. 47910. Dr. E. Laves, Hannover, Nienburger Str. 11. Verfahren zur **Herstellung haltbarer kolloidaler Kieselsäure- bzw. Kieselsäureamylodextrinlösungen**; Zus. z. Anm. L. 47883. 15. 3. 19. (31. 5. 20.)

2. Erteilungen.

- 12o, 6. 323596. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Verfahren zur **Herstellung eines haltbaren, kolloidallöslichen Kieselsäure-Amylodextrinpräparats**. 12. 3. 19. L. 47883. (25. 5. 20.)
- 12o, 6. 323783. Lecinwerk Dr. E. Laves, Hannover. Verfahren zur **Herstellung kolloidallöslicher Kalziumphosphat- und Kalziumsulfat-Amylodextrinpräparate**. 31. 10. 18. L. 47380. (25. 5. 20.)
- 12d, 1. 323960. Wilhelm Müller, Neuenahr. Verfahren zur **Reinigung von Suspensionen und Kolloiden durch Dialyse**. 21. 3. 19. M. 65149. (31. 5. 20.)

Notizen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- J. Reitstötter: Die Goldzahl elektrolytischer Eiweißfraktionen.
- A. Steigmann: Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfat mit Hydrosulfid bei Thiosulfatüberschuß (1. Teil).
- R. Emslander: Eine oligodynamische Metallwirkung in der Natur.
- E. Hatschek: Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen.
- H. Bechhold: Ein Kapillarphänomen.
- R. Auerbach: Ueber Polychromie des kolloiden Schwefels.
- H. Kleinmann: Ueber ein neues Nephelometer und die Prinzipien nephelometrischer Messungen.
- A. Fodor: Kolloidchemische Grundlagen der Fermentkinetik.
- R. Keller: Die Bestimmung der Kolloidladung. (Bemerkungen zur Arbeit Bethe's.)
- H. v. Zehnen: Quellungserscheinungen an der Fasertonerde.
- R. Doerr: Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper.
- H. Handovsky u. A. Weil: Die Quellung von Kolloidgemischen.
- H. Lüers u. M. Schneider: Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme.
- Zur Messung der Solvation (Quellung) in Kolloiden.
- S. M. Neuschloß: Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung.
- H. Wislicenus: Die Kolloidchemie des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Entstehung.
- F. Kirchhoff: Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten.
- E. Fonrobert: Kautschuk im Jahre 1919.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, L.
- E. Knäfl-Lenz: Ueber eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltraten.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- A. Haller und A. Nowak: Versuch einer Theorie der Baumwollfärbungen, I.
- P. Wolski: Ueber optisch leere Flüssigkeiten.
- M. Samec und A. Mayer: Studien über Pflanzenkolloide, X.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 40.—

Die Kolloidchemie des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Entstehung.¹⁾

Von H. Wislicenus (Tharandt).

(Eingegangen am 30. August 1920.)

Die rein chemische Betrachtung dringt nur langsam und schwer in die stoffliche Natur, in den inneren Aufbau und die phytosynthetischen Vorgänge der Entstehung des Holzes und der Pflanzenstoffe überhaupt ein. Selbstverständlich geht von den alles überragenden großen Forschungen eines Emil Fischer über die Zuckerarten, über die Polypeptide, über die Depside und Tannin, von den Arbeiten Wallach's über ätherische Oele, von den umfangreichen

Untersuchungen Willstätter's über das Chlorophyll, von vielen bedeutungsvollen Einzelarbeiten chemischer und pharmakologischer und botanischer Forscher und von der Gesamtarbeit der Agrikulturchemie die größte Förderung der Pflanzenchemie aus. Die Chlorophyllarbeiten von Willstätter und seinen Mitarbeitern sind allerdings nicht eigentlich rein organisch-chemische, sondern typisch pflanzenchemische. Doch machen alle diese Studien, die zumeist mit den üblichen Arbeitsmethoden der organischen und physikalischen Chemie geforscht haben, unbedingt Halt vor der eigenartigen Chemie der höchsten Molekularkomplexe, die gewöhnlich nicht mehr kristallisierbar, destillierbar, nicht mehr homogen löslich, sondern nur kolloid löslich und rein chemisch meist sehr träge, nicht mehr reaktionsfähig sind. Und aus solchen Stoffen setzen sich ja die Pflanzen wie alle Organismen und ihre Lebensprodukte fast ausschließlich zusammen, wie auch ihre Lebensvorgänge und Synthesen größtenteils auf solchen kolloiden Eigenschaften fußen. Diese werden erst neuerdings mehr, aber gewiß noch zu wenig berücksichtigt. Vor mehr als zehn Jahren habe ich auf dem Gebiet der Gerbstoff-Analyse²⁾, der Chemie des Holzes und Lignins³⁾ die kolloidchemische Ergründung solcher pflan-

¹⁾ Die vorliegende Arbeit, deren Inhalt am 19. Juni 1920 in Tharandt vor dem Verein Deutscher Chemiker, Bezirksverein und Ortsgruppe Dresden, vorgetragen wurde, war bereits niedergeschrieben, als mir mit Verspätung das Heft 11/12 der „Zeitschrift für Elektrochemie“ mit den belangreichen Ausführungen von Kurt Hess (S. 232/251) in die Hände kam. Am Schluß des theoretischen Teiles seiner Arbeit mit Walter Wittelsbach zieht Kurt Hess den Schluß, „daß in dem großen Zellulosemolekül die Elementarbausteine höherer Ordnung durch Betätigung von Restaffinitäten vereinigt sind“. Wie Hess von rein organisch-chemischen Betrachtungen her, so war ich unabhängig davon aus der kolloidchemischen Bearbeitung zum gleichen Schluß gelangt, nur mit der weiteren Geltung für die der Zellulose durch Molekularkomplexbildung, Kolloidzustand und Unlöslichkeit angeglichenen Hexosan- und Pentosankomplexe, die bekanntlich von der Zellulose schwer oder kaum getrennt werden können. (Vgl. S. 219/20). Wie ich bereits an anderer Stelle ausgeführt habe, meine ich, daß die quantitative Kolloid-Adsorptionsanalyse im Bereich der hochkolloiden Molekularkomplexe besonders geeignet sein wird, ein methodisches Hilfsmittel zu annähernder Ermittlung von Aenderungen der Molekulargröße beim Aufbau und Abbau gelöster Stoffe und somit auch in gewissem Grade zur chemischen Konstitutionsermittlung für solche bisher unzugängliche Stoffgebilde abzugeben.

H. Wislicenus.

²⁾ Collegium 1904, 1905, 1906, 1907, u. Zeitschr. f. anal. Chem. 1904.

³⁾ Tharandter Forstl. Jahrbuch 1909, 60 (Leipziger Jubiläumsband), 313—358; Papierzeitung 1910; Koll.-Zeitschr. 6, 87—94 (1910). Vgl. auch L. Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, 3. Aufl., 350.

zenchemischer Vorgänge aufgenommen. Vor kurzem hat der wissenschaftliche Leiter eines der größten deutschen Gerb- und Farb-Extraktwerke, W. Moeller⁴⁾, sich für die Chemie der Gerbstoffe „dem von Schulz⁵⁾ für die Eiweißchemie ausgesprochenen Zweifel angeschlossen, ob die rein chemische Forschung überhaupt je imstande sein wird, zu voller Aufklärung auf solchen Gebieten zu gelangen“.

Auch die industrielle, mehr empirisch-technische Erforschung des Holzes in Industrie und Gewerben und in der technisch angewandten Analyse fördert mehr nur das technische Können als das wissenschaftliche Erkennen, so lange die wenigen Chemiker in der Holzverbrauchenden Industrie durch Betrieb und Analyse fast allein in Anspruch genommen werden.

Mit einzelnen Ausnahmen kommt auf diesem Gebiete auch die botanische Anatomie und Physiologie nicht wesentlich weiter, als sie seit Jahrzehnten gelangt ist. In der rein physiologischen Forschung über das Kiefernharz und die wissenschaftlichen Grundlagen seiner forstlichen Gewinnungstechnik bedeutet beispielsweise die während des Krieges im Auftrage des Kriegsausschusses für Fette und Öle an der Biologischen Reichsanstalt angestellte Untersuchung des als Forstbotaniker schon wiederholt hervorgetretenen bayerischen Forstmeisters E. Münch⁶⁾ einen wesentlichen Fortschritt der Physiologie, der weiter auch pflanzenchemisch m. E. ausgewertet werden kann.

Zweifellos ist nun aber gerade die Kolloidchemie berufen, hier die nächsten Schritte der Erkenntnis weiter zu tun, wenn die kolloidchemische Forschungsmethode auch wieder nur einige Stufen weiter führen kann und das Endziel der stofflichen Aufklärung des Holzes schließlich nur mit der gemeinsamen Arbeit pflanzenanatomischer, physiologischer, kolloidchemischer und schließlich rein chemischer bzw. pflanzenchemischer Forschung erreicht werden kann.

Das stoffliche Bild, das die bisherige Pflanzenchemie vom Holz und seinen Bestandteilen darbietet, ist vorläufig noch ein Wirrwarr. Und wenn es sich um die stofflich-genetischen Zusammenhänge handelt, so hat die rein organisch-chemische Betrachtung für die Vorgänge in der Pflanze im wesentlichen fast nur entfernte Wahrscheinlichkeiten zutage ge-

bracht⁷⁾; so z. B. über die Art und Weise, wie aus der Kohlensäure Formaldehyd, aus diesem Zucker und aus den einfachen monosacchariden Zuckern die polysacchariden Kohlehydrate bis zu dem unbekannt großen Bau des Zellulosemolekuls entstehen, wie andererseits die Pflanzensäuren, die Gerbstoffe, die Fette und Harze aus jenen ersten Assimilaten oder neben diesen gebildet werden, wie das noch ganz unaufgeklärte aber für jede Holzart in gewissem Grade charakteristische „Lignin“ zustande kommt und wie dieses die Verholzung der Zellulosefaser bewirkt.

Auf das ungeheuer große und meist noch dunkle Gebiet der Einzelstoffbildung oder genetischen organischen Pflanzenchemie ist hier zunächst nur soweit einzugehen, als es zu den m. E. sehr entscheidenden kolloidchemischen Erörterungen unentbehrlich ist.

Rein chemisch geklärt sind, außer den mineralischen Aschenbestandteilen, entsprechend den sicheren einfachen Methoden der organischen Elementaranalyse natürlich die letzten elementaren Bestandteile CHO und N nach den in der Tabelle I zusammengestellten durchschnittlichen quantitativen Verhältnissen, wie auch die elementare Zusammensetzung der näheren Bestandteile, der Feststoffe, Zellulose und „Lignin“ und der gelösten Saftbestandteile. Strukturchemisch weit weniger gut definiert sind dagegen diese nächsten Bestandteile selbst, die Zellulose und das Lignin, der holzbildende („verholzende“) Stoff, der aus den gelösten Bestandteilen eines bestimmten Holzsaftes, des Kambialsaftes oder Bildungssaftes entsteht.

Die folgenden drei Tabellen sollen zunächst einen allgemeinen Ueberblick über das Wesentlichste der Zusammensetzung des Holzes geben. Hierbei kann die anteilige Ligninmenge im Holz weder im allgemeinen noch für einzelne Holzarten oder auch nur für die beiden Hauptgruppen: Nadelholz und Laubholz, nicht mit einigermaßen zuverlässigen Durchschnittszahlen angegeben werden, weil die Zellstoffchemiker, die sich mit der Holzanalyse am meisten befassen, das „Lignin“ bis heute nicht mit bestimmter Grenze zu umschreiben imstande sind und Prozentwerte, die etwa zwischen 28 und

⁴⁾ W. Moeller, Collegium 1919, Nr. 585, 13.

⁵⁾ F. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe (Stuttgart 1917), 347.

⁶⁾ E. Münch, Arb. a. d. Biolog. Reichsanstalt für Land- u. Forstwirtschaft 10 (1919).

⁷⁾ Es soll damit keineswegs die große Bedeutung der trefflichen Werke von Czapek (Biochemie der Pflanzen), Wiesner (Rohstoffe des Pflanzenreiches) und in besonderer Weise H. Euler (Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie) verkannt werden, von denen das erstgenannte und, in besonders knapper Form, das letztgenannte in die chemischen und physikochemischen Zusammenhänge Sinn und geordnete Uebersicht soweit als möglich bringen.

52 Proz. schwanken, angeben. (Vgl. „Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe und der daraus abgeschiedenen Zellstoffe“. Referate über Faserstoff-Analysenmethoden, zusammengestellt von C. G. Schwalbe, Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker 13, 133, und Schwalbe, Chemie der Zellulose, S. 439.)

Tabelle I.
Elementare Zusammensetzung
des Holzes.

	„luft-trocken“	Absolut trocken asche-haltig	Absolut trocken asche-frei	
			organische Substanz Grenzwerte	im Durchschnitt
C	39,6	49,5	49,5-51,5	50
H	4,8	6	6,0 6,8	6
O	34,8	43,5	42,0-44,0	43,7
N			0,1—0,3	0,3
Asche	0,8	1	—	—
		(0,1—1,0)		
Wasser	14—20	—	—	—

Mit den in Tabelle I und II zusammengestellten einfachsten Grundlagen stehen zunächst folgende wichtigste allgemeine Tatsachen in Zusammenhang.

Tabelle I. Die mittlere hervorgehobene Elementarzusammensetzung des Holzes ist zwar für die Materie „Holz“ (Stamm mit Rinde usw.) charakteristisch und von ent-

scheidender Wichtigkeit für die Leistungen des Holzes als Brennstoff, als Rohstoff für die Verkohlung und Trockendestillation usw. Dagegen sind die Unterschiede der Elementarzusammensetzung nicht charakteristisch für verschiedene Arten von Hölzern. Innerhalb der einzelnen Holzarten sind größere Schwankungen beobachtet worden, als beim Vergleich des eigentlichen Holzkörpers verschiedener Holzpflanzen.

Tabelle II.
Feststoffe des Holzes (nähere Bestandteile).

	Zellulose Konstante Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$	„Lignin“ schwankende Zusammensetzung im Durchschnitt
C	44,41	52,5 (und weniger) bis 65,0 (und mehr)
H	6,17	5,3 bis 4,8
O	49,39	} 42,2 bis 30,2
N	—	

Tabelle II. Dagegen besteht ein auffallender Unterschied in der Elementarbeschaffenheit der Holz-Feststoffe Zellulose und Lignin. Die Zellulose ist der allgemeine im wesentlichen einheitliche und integrierende Gerüststoff aller Pflanzen und stets von der gleichen elementaren Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$, wobei das x eine unbekannte nicht ganz kleine Zahl und die Prozentwerte

Tabelle III. Saftarten und Saftstoffe.

Saftarten	Lösungs- (bzw. Dispersions-) Mittel	Gelöste Stoffe (disperse Phase)	Lösungs- (Dispersions-) Mittel	Gelöste Stoffe (disperse Phase)
a) Vegetations-Saft	Wasser	a) Anorganische Aschensalze K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Mn geb. an PO_4 , SO_3 , NO_3 , Cl, SiO_2 , CO_2	a) Emulsoide: z. B. Kautschuk Wasser und Kohlenwasserstoffe	
b) Frühjahrs- od. „Blutungs“-Saft (4–8 Proz. Kolloide)	α) Gesamtwasser-gehalt im Grün-zustand	b) Organische „Kristalloide“ niedrig-molekulare, echte Lösungen bildende Pflanzen-Säuren und ihre Alkalisalze, Zucker	b) Balsame Terpentinsel u. a. ätherische Oele	Hartharze (Kopolonium)
c) Kambial- oder „Bildungs“-Saft	β) Imbibitions-wasser. Durch Zellgewebe u. mizell. Struktur festgehaltenes Wasser	Jede Ion-Art erfüllt besondere physiologische Zwecke	c) Fette, Oele (Glyzeride)	
Mitte Mai bis Ende Juli 20 bis 40 Proz. Kolloide enthaltend, i. Aug. nur noch 6 bis 8 Proz.	γ) Bewegliches Saftwasser (der strömenden Säfte)			

C = 44,44, H = 6,17 und O = 49,39 genau gelten, auch für die von der allgemein verbreiteten gewöhnlichen Dextrosozellulose der Zellhäute und Faserelemente, Gefäße usw. verschiedenen nicht als Oberflächenkörper ausgeformten, dicht oder gequollen gespeicherten pflanzlichen „Reservezellulosen“ (z. B. der Mannosozellulose oder Galaktosozellulose der Steinruß usw.).

Im Gegensatz zu dieser bis zu einem gewissen Grade einheitlichen Zellulose läßt sich — soviel das auch bis in die allerneueste Zeit hinein immer wieder versucht wird —, für das „Lignin“ keine bestimmte einheitliche Elementarzusammensetzung angeben. Klason⁸⁾ folgert z. B. aus der nicht völlig begründeten Anschauung, das „Lignin“ sei ein Gemenge von Koniferylalkohol und Oxykoniferylalkohol, der ein Kondensationsprodukt bilde, ferner aus der Analyse des Ca- und Ba-Salzes der „Ligninsulfosäure“ die Elementarformel $C_{40}H_{42}O_{11}$ für das „Lignin“. Seine Darlegungen machen nichts anderes wahrscheinlich, als daß dieser hochmolekulare aromatische Stoff einen wesentlichen Bestandteil des „Lignins“ bildet, welchem übrigens nicht die bekannten Farbreaktionen des Lignins zukommen. Dieser farbgebende Stoff ist vielmehr, wie schon Czapek gezeigt hat und wie dies auch von Klason (loc. cit. S. 19) zugegeben wird, in ganz untergeordneter Menge im Lignin, bei jungen in der Verholzung begriffenen Pflanzenzellgebilden nach Grafe oder Mäule manchmal überhaupt nicht vorhanden und wird auch bei der Zellstoffkochung des Holzes mit Natronlauge im gelösten Lignin nicht gefunden (Schwalbe, Chemie der Zellulose S. 404). Die „verholzende Substanz“, das Lignin, ist also keineswegs zu identifizieren mit jenen farbgebenden Bestandteilen, obwohl diese im eigentlichen Holz in geringer Menge stets vorhanden sind und für den Nachweis der verholzenden Substanz, wie im holzschliffhaltigen Papier, als charakteristische Kennzeichen gelten. Die Holz bildende Ligninsubstanz ist aber zweifellos auch nicht mit dem Klason'schen Kondensationsprodukt von Koniferylalkohol und Oxykoniferylalkohol als einheitlicher Stoff identisch oder auch nicht durch das ziemlich einheitliche Gemenge zweier sehr ähnlicher (homologer) Kondensationsprodukte⁹⁾ umschrieben. In der hier mehrfach erwähnten Arbeit (S. 36/37)

kommt auch Klason zu dem Schluß, „daß das Lignin nicht homogen ist, sondern mindestens zwei Hauptbestandteile enthält...“; ferner daß „die Hauptmenge des Lignins ein sehr hohes Molekulargewicht hat, nach der Bestimmung bei dem sulfosauren Salz etwa 4000“, und daß „das Lignin in dem Holz der Fichte entgegen der gewöhnlichen Annahme wahrscheinlich nicht an Kohlehydrate gebunden vorkommt“. Diese Erkenntnis zwingt nun auch Klason, nachdem er früher sich wohl mehr der von Schulz, Tollens, König, Schwalbe u. a. vertretenen chemischen Veresterungstheorie des Lignins und der Holzbildung zugeneigt hatte, meine Lignin- und Holzbildungstheorie anzuerkennen, allerdings mit der unbegründeten Unterstellung, welche nicht einmal richtig zitiert ist: H. Wislicenus faßt die „auf der Zellulose abgesetzten Stoffe als ein Chaos auf“. Von einem Chaos ist bei meinen Darlegungen nirgends die Rede gewesen. Gerade die Gesetzmäßigkeit, nach welcher sich das Gemenge der verholzenden Substanzen im Holz ablagert, galt es aufzuklären. Die Versuche, rein chemisch das Lignin als einen einigermaßen einheitlichen Körper mit bestimmter Elementarzusammensetzung zu umschreiben, sind stets fehlgeschlagen. Man hat entweder das ganze Gemenge der von der Zellulose (durch Sulfilauge oder Alkali beziehentlich Schwefelalkali) ablösbaren Ligninmasse, oder aber, wie Klason, nur einzelne isolierte Hauptbestandteile analysiert. So ist Lignin nach Payer $C_{17.5}H_{24}O_{10}$ und nach Schuppe $C_{19}H_{24}O_{10}$, nach Cross und Bevan $C_{19}H_{22}O_9$, nach Erdmann $C_{18}H_{26}O_{11}$, nach Schulze $C_{33}H_{24}O_{20}$, nach Klason $C_{40}H_{42}O_{11}$. So wertvoll Klason's Feststellung der Natur und der Elementarzusammensetzung eines Hauptbestandteiles des Lignins ist, so hat es doch keinen Sinn, eine Formel für das Gemenge Lignin, das eben kein chemisches Individuum ist, abzuleiten. Dennoch ist diese holzbildende Substanz kein chaotisches Gemenge. Seine Entstehung und Zusammensetzung ist geregelt nicht nach rein organisch-chemischen, sondern in erster Linie nach kolloidchemischen Gesetzmäßigkeiten, die m. E. am kürzesten in dem Ausdruck (Kolloid-)„Adsorptions-Synthese“ angedeutet werden kann.

⁸⁾ P. Klason, Beiträge zur Kenntnis des Fichtenholzes (Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker, Heft 2, 17).

⁹⁾ P. Klason, loc. cit. S. 37.

Das wesentliche Ergebnis meiner Untersuchungen war folgende kolloidchemische Umschreibung des Lignins:

Lignin ist die Summe aller aus dem Bildungs- oder Kambialsaft durch Adsorption auf dem Oberflächenkörper Zellulosefaser niedergeschlagener hochmolekularer kolloidgelöster Stoffe (Hydrosole).

Damit ist gleichzeitig die stoffliche Bildungsweise des Holzes, oder die Vorgänge der „Verholzung“, „Verkernung“ und eine Reihe anderer bisher dunkler physiologischer Erscheinungen in gewissem Grade aufklärbar, wie die Entstehung von Frühjahrs- und Sommerholz (Jahresringe), das Dickenwachstum usw.

Darin liegt nun auch im Bau und Leben der Holzpflanzen die natürliche Möglichkeit der Variation bei der Entstehung verschiedener Holzarten. Deren Elementarzusammensetzung und stofflich einheitliche Gerüst-Zellulose ist stets die gleiche. Wäre auch der zweite nähere Hauptbestandteil, das Lignin, stets eine einheitliche Substanz, wie das von Klason anfänglich und von anderen Zellstoffchemikern noch heute vertreten wird, so würde diese merkwürdig vielgestaltige natürliche stoffliche Variabilität der verschiedenen Holzarten bei durchschnittlich gleicher Elementarbeschaffenheit und einheitlichem Zellulosegerüst wegfallen, oder sehr eingeschränkt sein müssen oder aber unverständlich sein. Die Vielseitigkeit im anatomischen Bau der Gewebe und Gefäße der Holzarten ist im wesentlichen nicht sehr groß und beruht auf Verschiedenheiten der äußeren Oberflächenstruktur. Es ist also die stoffliche Variabilität der verholzenden Ligninsubstanz, welche die tatsächlich großen Artunterschiede der Hölzer begründet. Insbesondere die physikalisch-technischen und chemischen Eigenschaften, die auch die wesentlichen Nutzeigenschaften der Hölzer ergeben; die Dichte, die Zug-, Trag- und Druckfestigkeit, die Elastizität oder Duktilität (z. B. die Biegsamkeit der Hölzer, bes. des Buchenholzes im feuchtwarmen Zustand), oder die Dauerhaftigkeit, die chemische Aufschließbarkeit usw.

Um nun die begründenden Tatsachen für das hier gegebene theoretische kolloidchemische Bild der stofflichen Natur und Bildung des Holzes wiederzugeben, muß ich den hauptsächlichsten Inhalt meiner eingangs erwähnten früheren Untersuchungen, die ich teilweise mit F. Schroeder, W. Muth, M. Kleinstück und H. v. Zehmen durchführte, ohne die dort ersichtlichen Einzelheiten kurz erörtern. Dabei sind aber die wichtigsten allgemeinen Eigentümlichkeiten der pflanzlichen (Kolloid-)A-

sorptions-Synthese und der quantitativen Kolloid-Adsorptions-Analyse, die hierfür auszuarbeiten und anzuwenden war, in Kürze zu besprechen.

Zuvörderst soll die folgende aus den bekannten Grundtatsachen der Kolloidchemie (nach Daten aus Wo. Ostwald's Grundriß der Kolloidchemie, 5. Aufl.) zusammengefaßte Uebersichtstabelle IV die tatsächlichen (teils reziproken) Parallelen zwischen einerseits abnehmender Dispersität, andererseits zunehmendem Molekulargewicht, chemischer Trägheit und physikochemischer (adsorptiver) Reaktionsfähigkeit deutlich machen.

Von dem rein organisch-chemischen Aufbau der zunächst niedrig molekularen organischen Substanz in der Pflanze (Ameisensäure \rightarrow Formaldehyd \rightarrow Zucker) bei der „Assimilation“ der Kohlensäure oder der „Phytosynthese“ in den grünen Blattorganen ist hier zunächst abzusehen. Auf dem Wege von den Blattorganen und schon bei deren chlorophyllführenden Zellen beginnt der Aufbau höherer Molekularkomplexe bis zur Stärke, die verhältnismäßig rasch in kolloider Form aus den Blättern durch das Kambium in die Speicherorgane (den Holzkörper, Samen usw.) abgeführt wird. Im entstehenden neuen Splintring bilden die lebenden Zellen stets erst neue Zellwände, die dann mit hochmolekularen Kambialsaftstoffen rasch verholzen. Das feine Zellulosegerüst der Blattorgane selbst wird dagegen nur in den ersten Frühjahrstagen oder -Wochen aus den Reservestoffen der Knospe und dem Zucker des in die Blatknospen hineingetriebenen „Blutungssaftes“ oder „Frühjahrssaftes“ durch das Plasma der Zellkerne gebildet und bleibt fast unverholzt. Erst das fertige Blattorgan assimiliert¹⁰⁾ und beginnt dann die Komplexbildung aus

¹⁰⁾ Hierfür sind Beobachtungen bei den „künstlichen Rauchschäden“, die ich in dem hierfür besonders konstruierten „Rauchversuchshaus“ in Tharandt einige Jahre durchführte, beweisend. Die (stark verdünnte) schweflige Säure, deren Einwirkung auf die Blattorgane verschiedener Holzpflanzen als spezifisches Assimilationsgift klar erkennbar wurde, wirkt im allgemeinen auf neu entstehende Blätter und Nadeln erst nach deren vollständiger Entwicklung und Aufnahme ihrer assimilatorischen Tätigkeit ein, und zwar durchaus im Grade der assimilierenden Arbeit. (Vgl. H. Wislicenus, Ueber die äußeren und inneren Vorgänge der Einwirkung stark verdünnter saurer Gase und saurer Nebel auf die Pflanze (Experimentelle Rauchschäden), Mitt. d. Sächs. Forstl. Versuchsanstalt zu Tharandt 1, 153, 155, 161, 171 und Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, Heft 10, 133, 135, 142, 161 (1914).

Tabelle IV. Dispersionszustand und allgemeine chemische bzw. physikochemische Reaktionsfähigkeit (Adsorption).

Stufe	Lösungen	Dispersitätsgrad		Absolute Teilchengröße und Sichtbarkeit	Eigenbewegung (Brown'sche Beweg.) Dialysierbarkeit Osmot. Druck	Chemische bzw. physikochemische Reaktionsfähigkeit (im allgemeinen)
		Lösungsart Dispersions-system	Spezifische Oberfläche auf Würt.-Ig. statt d. Teilchen bezog.			
I	„Echte“ Lösung homogen (einphasig) „optisch leer“, „Kristalloid“- lösung	Iondispers		$< 1 \mu\mu$ 1 Milliontel mm (unsichtbar)	Rascheste Eigenbewegung oder hoher osmot. Druck, rasche Diffusion, leicht diffundierend	Augenblickliche Reaktion chem. Verbindung nach konstant. Proportion. Gleichgewicht: $K = c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \dots$
II		Molekular-dispers (Fl + G und Fl + Fl)	$> 6 \cdot 10^7$	$< 0,001 \mu$ Teilchen Durchmesser. „Amikronen“. Beispiele: $H_2 = 0,067-0,159 \mu\mu$ $NaCl = 0,26 \mu\mu$ Zucker = $0,70 \mu\mu$ unsichtbar	abnehmend	Chemisch in sehr verschieden. Grade reaktionsfähig ↓ abnehmend
III	Uebergangsformen zu den Kolloiden homogen, optisch leer bis auf hochkonzentrierte Lösungen	Dispersitätsgrad der schwersten Moleküle und einfacheren Molekularkomplexe	$6 \cdot 10^7$ bis $6 \cdot 10^5$	Bis einige zehnmilliontel Millimeter. Bei größeren Molekülen Grenze der ultramikrosk. Sichtbarkeit ($10 \mu\mu$ Durchmesser)	Noch rasche Eigenbewegung (dadurch ultramikroskopisch nicht erkennbar, bzw. nur bei großen Molekularkomplexen) noch diffundierend	Chemisch wenig reaktionsfähig, meist erst mit längerer und stärkerer Energiezufuhr (Wärme, Licht, Elektrizität); starke Adsorption
IV	Typische Kolloide heterogene (zweiphasige) Lösungen klar bis opaleszent	a) Suspensioide Fl + F, b) Emulsoide Fl + Fl sinkender Dispersitätsgrad ↓		0,001 bis $0,1 \mu$ Teilchengröße (Grenze d. mikroskop. Sichtbarkeit. Unmittelbar nur im Tyndall-effekt erkennbar. Mikroskop. mit seitl. Intensiv-Beleuchtg. auflösbar. (Ultramikrosk. Beugungsfarben.) Beispiele: Stärke $5 \mu\mu$ kolloide Goldlösung, $2-15 \mu\mu$ „Submikronen“	Noch erkennbare (zitternde) Eigenbewegung. Osmot. Druck verschwindend gering oder = 0 nicht mehr diffundierend	Chemisch sehr träge höchste Adsorbierbarkeit, Koagulation, Gelbildung, Adsorptionsgleichgewicht $\frac{X_1}{\omega_1} = a_1 \cdot c_1^{\frac{1}{n_1}}$ $\frac{X_2}{\omega_2} = a_2 \cdot c_2^{\frac{1}{n_2}}$
V	Suspensionen unmittelbar heterogen (trüb) erscheinend	F + Fl	$< 6 \cdot 10^5$	$> 0,1 \mu$ mit gewöhnlichem Mikroskop auflösbar „Mikronen“	Keine Eigenbewegung sedimentierend leicht zentrifugierbar	Chemisch indifferent physikochemisch: Stark adsorbierend („Adsorbentien“)
VI	Schäume, Gele, Gewebe, Zellen, Fasern usw.*)	F + G und F + Fl	1 Würfel von 1 mm Kante hat 6 qmm Oberfläche; in 1000 Würfel von 1μ Kante zerlegt: 6000 qmm = 60 qcm	Makroskopisch in den wesentlichsten Formen erkennbar. Mikroskopisch und ultramikroskopisch charakterist. Strukturbilder		Im wesentlichen nur physikochemische Adsorptionsreaktion: (Vollkommenste Adsorbentien)
VII	Grobe Pulver, „Grand“, Steine usw.					Chemisch nur langsam adsorptiv, nur gering an der kleinen Oberfläche reaktionsfähig.

*) Im Gegensatz zu dem gelöst-dispersen und gasdispersen Zustand könnte man diesen physiologisch höchst bedeutungsvollen Zustand größter Oberflächenentwicklung der festen Formart als „starr-dispers“ kurz kennzeichnen.

den Assimilaten, wie auch deren oxydative und weitere chemische Umwandlung in andere einfache Stoffklassen. Hier ist die Stelle, wo die chemische Genesis der Einzelstoffe unklar wird.

Feststehend sind nun aber zunächst folgende physiologischen und anatomischen Tatsachen. In der sommerlichen Vegetationsperiode, in Mitteleuropas Niederungs- und Hügelland etwa von Mai bis August, bildet die lebende, äußerst dünne Kambialschicht nach außen eine sehr dünne Jungrindenschicht, nach innen den wenige Millimeter starken neuen Holzjahrring, dessen Zellgewebe eine Reihe von Jahren im „Splint“ lebende Zellen enthält, die nur bei der „Kernbildung“ der sogenannten Kernhölzer und Reifhölzer (wie z. B. Eiche, Esche, Akazie, Ulme, Pappel, Lärche, Kiefer) nach einer Reihe von Jahren absterben und veröden, d. h. ihr Saftwasser allmählich verlieren und sich teils mit Luft, teils mit dabei oxydierten organischen Saftbestandteilen, wie Gerbstoffen und ihren Oxydations- und Kondensationsprodukten (Phlobaphenen oder „Roten“), Pektinstoffen usw. auskleiden oder anfüllen. Die inneren Splintschichten bleiben durch dünnwandige horizontal verlaufende parenchymatische Zellulose-Gewebsschichten, die „Markstrahlen“ soweit in Verbindung mit dem Kambium, daß ihnen die holzbildenden (verholzenden) Baustoffe durch die Markstrahlen — offenbar noch in relativ hochdisperser Form — zugeleitet werden. In den vertikal ausgedehnten Tracheiden der Nadelhölzer und in den offenen röhrenförmigen „Gefäßen“ der Laubhölzer, die bei „ringporigen“ Hölzern nur im Frühjahrsholz, bei zerstreutporigen auch im Sommerholz (also über den ganzen Jahrring) verteilt sind, steigt das vom osmotischen Wurzeldruck eingetriebene und durch Verdunstung im Blatt und die Kapillarität nach oben gesaugte Wasser mit den gelösten mineralischen Nährsalzen (Aschenbestandteilen) empor. An der Stelle, wo sich dann die beiden konträren Saftarten begegnen, muß sich eine weitere bekannte kolloidchemische Reaktion geltend machen: die Wirkung der Mineralsalz-Ionen des von der Wurzel aufsteigenden Saftes auf die hochmolekularen Kolloidstoffe in dem von den Blättern absteigenden Kambialsaft, den die Physiologie auch „Bildungssaft“ nennt. Insbesondere kann hier die koagulierende Wirkung der mehrwertigen Salz-Ionen auf die indifferenten Hydrosole sich geltend machen, während etwa auch hochmolekulare saure Stoffe in der Kam-

bialsaftlösung durch Alkalisalzbildung aufhöheren Dispersitätsgrad gebracht und so stofflich und räumlich von den stärker adsorbierbaren Kolloiden getrennt werden können. Hier sind wir an den noch zu prüfenden Hypothesen angelangt, welche die Leitideen für folgende Versuche berühren.

Es war wünschenswert, die typischen Arten von Baumsäften oder Holzsäften auf das Verhältnis der gelösten stark dispersen und wenig adsorbierbaren Kristalloide zu den stark adsorbierbaren Kolloidstoffen zu verschiedenen Zeiten der vegetativen Tätigkeit, im Sommer, zu prüfen. Aus dem Splintholz die beiden entgegengesetzt strömenden Säfte: einerseits den aufsteigenden Saft der Gefäße und Tracheiden und andererseits den Saft der parenchymatischen Markstrahlengewebe räumlich getrennt und gleichzeitig zu gewinnen, ist unmöglich. Wir haben daher zum Vergleich den von den Blättern herabkommenden Kambialsaft und den im Frühjahr aus der Wurzel aufsteigenden Blutungssaft benutzt.

Der Blutungssaft läßt sich bekanntlich ohne weiteres leicht einfach aus Bohrlöchern abzapfen, aber nur in den ersten Frühjahrswochen bis zum Moment des Knospenausbruches, etwa vom März bis Anfang Mai.

Die Gewinnung des Kambialsaftes (in der Zeit, da die Bäume „im Saft stehen“), macht technisch größere Schwierigkeiten. Daher stehen uns einstweilen nur wenige Resultate zur Verfügung, welche wir erst in kommenden Vegetationsperioden gelegentlich zu ergänzen vermögen. Den „Kambialsaft“ gewannen wir durch vorsichtiges Ablösen der Rinde und rasches Abschaben der weichen Kambialschicht vom Inneren der Rinde und vom Holz mit dem in der Entstehung begriffenen neuesten Jahrringansatz mittelst eines Glas- oder Porzellanscherbens. Die feuchte Masse wurde sofort in ein verschließbares Gefäß mit etwas destilliertem Wasser eingetragen, weil sich zeigte, daß manchmal, besonders bei dem hochsommerlichen Material, rasch eine Oxydation durch Luft eintrat, wobei sich beim Birken-saft rötliche bis rote, beim Fichtensaft schwach gelbliche, und beim Hornbaumsaft schmutzig grauviolette Färbung des stark reduzierenden Kambial-Extraktes zeigte. Nach gutem Auslaugen wurde blank filtriert und eine kleine Pipettenprobe eingedampft, um den Gehalt an gelösten Stoffen annähernd zu ermitteln und hiernach die Flüssigkeit auf den für die Adsorptionsanalyse zweckmäßigsten Ge-

halt von etwa 0,2 bis 0,4 Proz. Gesamtlösliches einzustellen. Mit dieser klaren Flüssigkeit wurde dann die genaue quantitative Adsorptionsanalyse mittelst des früher¹¹⁾ beschriebenen Apparates vorgenommen. Solche völlig blanke Analysenlösungen schieden nach längerem Stehen noch erhebliche voluminöse Hydrogelmassen („Bildungsstoffe“) aus.

Das wesentliche Ergebnis der Adsorptionsanalysen ist in den beiden Diagrammen dargestellt:

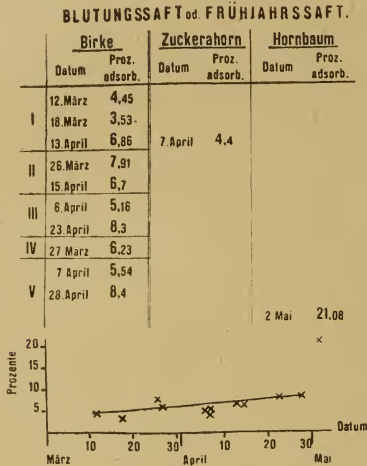


Fig. 1

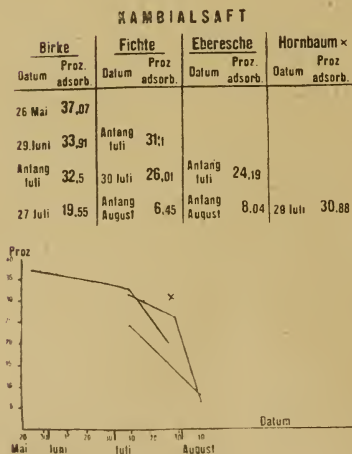


Fig. 2

Fig. 1. Die Frühjahrssäfte (Blutungs-säfte), über deren Zucker-, Eiweiß- und Salzgehalt eingehendere Untersuchungen von R. Horn-

berger¹²⁾ und J. v. Schroeder¹³⁾ vorliegen, enthält demnach nur geringe Kolloidmengen und von März bis zum Abschluß des Saftflusses Ende April nur wenig steigend von etwa 4,5 bis 8,5 Proz. Bei der Weißbuche (Hornbaum), die ein besonders stark ligninhaltiges Holz bildet, ergab ein Versuch unmittelbar vor der Blattknospenentfaltung Anfang Mai den hohen Gehalt von 21 Proz.

Fig. 2. Der holzbildende Kambialsaft, mit dem Auszug der jüngsten Splintschicht ist dagegen sofort nach Beginn der Blatttätigkeit sehr reich an kolloiden Bildungstoffen; im Mai, Juni und Anfang Juli über 30, bis gegen 40 Proz. Anfang August stürzt der Kolloidgehalt rasch herab bis auf den niedrigen Stand von 6,5 bis 8 Proz., also ungefähr auf die Stufe der annähernd stabilen Kolloidmenge im Blutungs-säfte. In der ersten Hälfte des August schließt in unserem Klima die sommerliche Stoffproduktion (der „Zuwachs“) ab. Das Kambium trocknet ein und verklebt. Die innere Rinde wird erst im Frühjahr, wenn der Wurzelsaft empor gepreßt wird, wieder locker und lösbar.

Zur Zeit der maximalen Holzbildung ist also der Kolloidgehalt der Bildungssäfte am größten. Stellt der Baum seine vegetative Stoffbildung ein, so ist der lösliche Kolloidgehalt des Kambialsaftes stark herabgesunken. Die Korrelation ist unzweifelhaft deutlich. Die verholzende Substanz, das Lignin, geht aus diesen Kambialsaftkolloiden hervor.

Wie rein chemisch der Aufbau der hochmolekularen Kolloidstoffe aus den einfacheren Bausteinen des Kambialsaftes geschieht, ist noch nicht befriedigend geklärt. Im allgemeinen ist zwar das theoretisch naheliegende Zusammenfallen von Kolloidlöslichkeit und sehr hohem Molekulargewicht als Tatsache bekannt, wie auch der parallele allmähliche Uebergang. Bei welcher Molekulargröße aber (z. B. in homologen oder analogen Stoffreihen) der Dispersitätsgrad der Hydrosolbildung (bzw. Alkosolbildung usw.) deutlich wird, darüber ist wenig bekannt¹⁴⁾. Es scheinen dazu erst Molekular-

¹²⁾ R. Hornberger, Forstliche Blätter 3. Folge 11, 321; Ref.: Zentralbl. f. Agrikulturchem. 16, 821.

¹³⁾ J. v. Schröder, Archiv f. Naturkunde Livlands, Estlands u. Kurlands, Ser. 2, 7, 1; Ref.: Jahresbericht f. Agrikulturchem. 1865, 157 u. Jahrb. f. wiss. Bot. 1869.

¹⁴⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) und L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Zeitschr. 15, 209 (1908), haben einige Versuche in der Fettsäurereihe angestellt und eine stetige Zunahme

¹¹⁾ Koll.-Zeitschr. 2 (1908); Supplementheft II, XIX (1910).

massen von allerwenigstens 400 bis 1000 geeignet zu sein. Die kolloide Löslichkeit ist aber ebenso eine innere konstitutive Eigenschaft der Substanz, wie die Löslichkeit überhaupt. Und ebenso die Adsorbierbarkeit. So sind beispielsweise schon die Ortsisomeren der Polyoxybenzole und ihrer Derivate, die gerade in der Pflanze, und besonders im Lignin eine Rolle spielen, verschieden adsorbierbar. Von größerem, hier entscheidendem Einfluß sind aber die chemischen Möglichkeiten der Molekularvergrößerung und hier berühren sich die reine (organische) und die Kolloidchemie in einer für die pflanzlichen Vorgänge höchst wichtigen Weise. Die hier in Betracht kommenden Möglichkeiten sind hauptsächlich folgende:

1. Normale Polymerisation und Addition nach Hauptvalenzen,
2. Molekularkomplexbildung unter Betätigung von Rest- oder Nebenvalezen,
3. gewöhnliche Kondensation,
4. Autoxydation mit folgender Kondensation,
5. sonstige Synthesen und Umwandlungen.

Zu 1. Für die Polymerisation sind hier die hervorragendsten Beispiele beim Formaldehyd gegeben. Die Polymerisation zu Paraformaldehyd führt unmittelbar über die Grenze der Wasserlöslichkeit, auch der kolloiden Lösung, weit hinaus. Die typische Addition bei der Aldolbildung dagegen ändert zunächst bekanntlich das Wesen der echten Wasserlöslichkeit bei den O- oder OH-reichen Stoffen bis zu den Hexosen und Saccharosen noch nicht. Ob dieser ohne Energieaufwand (oder mit Energieausgleich) verlaufende Aldolaufbau noch weiter führen kann und etwa bei der Bildung der höheren nicht-zuckerartigen Polysaccharide neben der Kondensation zur Wirkung kommt, ist nicht bekannt. Umgekehrt aber ist es unverkennbar, daß den Glukosen in den Glukosiden geradezu die physiologische Auf-

der Adsorbierbarkeit durch Blutkohle mit steigendem Molekulargewicht gefunden. Mit Dr. Bender hatte ich gleichzeitig eine ziemlich vollständige Reihe von fettsauren Natronsalzen als Homologe und bis zu den kolloiden Seifen bei der Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure an Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Strontium-, Barium-, Magnesium-, Zink-Salzen usw. als Analoge sowie einige Amidosäuren und Polypeptide auf Adsorption geprüft. Die Versuche waren indes durch den Krieg abgebrochen, bevor sie (wegen der Störungen durch hydrolytische Spaltung usw.) zum Abschluß gebracht werden konnten. Bei den Alkali- und Erdalkalisalzen der Fettsäuren war die Gehaltsbestimmung der Lösungen vor und nach der Adsorption leicht genau durch vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure ausführbar.

gabe zukommt, die meist sehr hochmolekularen Stoffe aus dem Bereich der nicht mehr löslichen in das Gebiet der eben noch kolloid löslichen und dann gut adsorbierbaren, gelbildenden oder koagulierenden (für das Pflanzenleben so bedeutungsvollen) Stoffe hinabzurücken, wie es in der Technik der hochmolekularen Farbstoffe usw. durch Sulfonsäurebildung geschieht.

Zu 2. Die Molekularkomplexbildung ist zweifellos von Bedeutung für die Vorgänge der Kolloidbildung und Kolloidadsorption im Kambialsaft und in den holzbildenden Geweben sowohl für die Bildung der Zellulose wie des Lignins. Besonders auch bei den aromatischen Prototypen der Gerbstoffe (Polyoxybenzole) und der Ligninbestandteile (z. B. des Koniferylalkohols) scheint die „chinoide“ Form der p-Polyoxybenzolderivate und ihre Neigung zur Restvalenz-Komplexbildung¹⁵⁾ diesen an sich wasserlöslichen aromatischen Stoffen zur Kolloidnatur und starken Adsorption zu verhelfen. Das wird z. B. bei der Lederbildung deutlich, worauf kürzlich von Moeller hingewiesen wurde¹⁶⁾. Auch bei der Lederbildung ist, wie ich zuerst durch die Analogie der Adsorption von Gerbstoffen durch Fasertonerde und Hautpulver dargetan habe¹⁷⁾, die „Adsorptionssynthese“ der zunächst wichtige Vorgang.

Zu 3. Die gewöhnliche Wasserabspaltungs-Kondensation bewirkt Verminderung der Dispersität und Löslichkeit bis zur vollen Unlöslichkeit. Beispiel siehe weiter unten.

Zu 4. Die Kondensation infolge von Autoxydation (durch Luftsauerstoff) ist ganz augenscheinlich eine der wesentlichsten Ursachen für die Entstehung hochmolekularer Kolloidkomplexe im pflanzlichen Bildungssaft. Die Entstehung der sogenannten „Rote“ oder der Phlobaphene aus den einfacheren Gerbstoffen bei ihrer Berührung mit Luftsauerstoff in feuchtem oder gelöstem Zustand und die Luftoxydation von Hämatoxylin zu Hämatein sind dafür charakteristisch, wie wir sie auch bei der oben geschilderten Gewinnung des Kambialsafte beobachteten. Sehr belangreich sind hierfür die Arbeiten Manchot's über

¹⁵⁾ Vgl. u. a. R. Scholl, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 1448 (1911).

¹⁶⁾ W. Moeller, Collegium 1919, Nr. 585, 13.

¹⁷⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 801 (1904); Zeitschr. f. anal. Chem. 1905, 97, und Mitt. d. Naturf.-Verf. 1904. Diese Nachweise sind — offenbar, weil sie experimentell mit Arbeiten über Gerbmaterianalyse verknüpft wurden —, kaum berücksichtigt worden.

„freiwillige Oxydation¹⁸⁾ und über Sauerstoffaktivierung“¹⁹⁾. Diese Vorgänge der Steigerung der Molekulargröße und der Erhöhung der Adsorption mit der darauf begründeten Erniedrigung des Dispersitätsgrades, der Bildung von Molekularkomplexen bis zur irreversibel festen Adsorption sind in gleicher Weise beteiligt an der Verkernung des Holzes wie an der intensiven Hautfaser- oder Lederfärbung, in weiterem Sinne auch bei der Echtfärbung von Textilfasern durch Farbstoffkomplexbildung, besonders bei der Küpenfärbung.

Die erwähnten Möglichkeiten der Bildung adsorbierbarer Kolloide habe ich mit H. v. Zehmen experimentell an einigen typischen Beispielen geprüft, wobei zunächst die Mitwirkung von Katalysatoren (Oxydasen usw.) außer Betracht

¹⁸⁾ W. Manchot, Habilitationsschrift (Göttingen 1900).

¹⁹⁾ Verh. d. Physikal.-Med. Ges. zu Würzburg, N. F. 39 (1909).

blieb. Es sind in der Pflanze ja zweifellos auch solche an sich nicht katalytische Vorgänge wie die Autoxydation im Gange, oder Vorgänge, bei welchen nur die Oberfläche der festen Gewebsteile und ihre Adsorption durch deren Vermehrung der wirksamen Massen mit der Konzentrationserhöhung an der Oberfläche eines in starrem Zustand höchst dispersen unlöslichen Feststoffes (Faser, Fibrillen, Zellhaut, mizellare Gewebe usw.) beschleunigend (katalytisch) wirkt. Auch die noch nicht völlig geklärten elektrischen Erscheinungen der Ladung, der Kathaphorese, der dissozierenden Adsorption, die kapillarelektischen Vorgänge in der lebenden Zelle²⁰⁾ usw. fallen zunächst außer Betrachtung, weil an den hier zunächst entscheidenden Tatsachen nichts dadurch geändert wird.

²⁰⁾ Vgl. A. Nathanson, Kolloidchem. Beih. 11, 261 (1919).

Beispiele von Adsorptionsversuchen bei Aenderung der Molekulargröße.

Zu 1 und 2. Polymerisation bzw. Addition.

Gute Beispiele bieten sich hierfür auf dem neuerdings wieder so viel bearbeiteten Gebiet der Chinhydronbildung, für welche vielleicht die quantitative Adsorptionsanalyse weitere Aufschlüsse geben kann.

	Bausteine		Komplex (Chinhydrone)	
	o-Dioxybenzol Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$	Chinon $C_6H_4O_2$	Brenzkatechinchinon Lösung (nach einigen Stunden) tief rotbraun, Adsorption auf Faserton- erde grauschwarz	
Molekulargewicht:	110	108	$(218)_x$ (?)	
Adsorption mg/1 g Fasertonerde aus etwa n/100 alkoholischer Lösung (kolorimetr. bestimmt)	14,7	Spuren	85,6	
Adsorption (wie vorher):	m-Dioxybenzol Resorzin Spuren	Chinon	Resorzinchinon Lösung dunkelbraun. Tonerde-Ad- sorpt ockerbraun. Kolorimetr. starke Adsorption festgestellt, Zahlen schwankend.	
Adsorption (wie vorher):	p-Dioxybenzol Hydrochinon unmerklich	Chinon	Chinhydron 218 starke Adsorption	
	Bausteine	(0,1 proz. Lösung in absolutem Alkohol)	Komplex (als Alkosol)	Neben- produkt
	v-Trioxibenzenol Pyrogallol	Chinon	Pyrogallochinon	Hydrochinon
	$2 C_6H_6O_3 + 2 C_6H_4O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O-O C_6H_3(OH)_3 \\ \diagdown O-O C_6H_3(OH)_3 \end{matrix} + C_6H_4(OH)_2$			
Molekulargewicht:	126	2,108	392	110
Adsorption aus 0,1 proz. alkoholischer Lösung auf 1 g Fasertonerde in mg	} 20,7 20,2	—	Dunkelrote 0,1 proz. abs. alkoholische Lösung sehr stark adsorbiert, aus n/100 Lösung vollkommen (entfärbt)	

Zu 3. Gewöhnliche Kondensation z. B. bei der Herstellung des künstlichen Gerbstoffes „Neradol“ (D. R. P.). ●

	Bausteine		Komplex Neradol (als Hydrosol) (Dikresylmethandisulfosäure [?])
	Phenole bzw. Kresole (sulfoniert)	Formaldehyd	Sehr hochmolekular (durch Sulfonsäurebildung eben kolloidlöslich gemacht)
Adsorption:	unmerklich	—	45 mg

Zu 4. Autoxydation (Luftoxydation) und Kondensation. Durch längeres Einrühren von Luft mittelst eines „Lufrührers“ (Rohr mit kleinem Röhrenkreuz, dessen Enden abgeschrägt sind).

Bausteine	?
-----------	---

Pyrogallol und Oxydationsprodukte etwa 0,1proz. wässrige Lösung.

A. Nicht alkalisch:

Gehalt (durch Titration mit n 10 und n/20 Permanganat + H_2SO_4 in ständig siedender Lösung vergleichsweise bestimmt)

ursprünglich vor der Adsorption 13,6; 13,5 nach 28 Stunden Luftoxydation 12,0; 12,5 (braunrot gefärbte Lösung)
nach der Adsorption (in der Restlösung): 0,75; 1,10; 3,5

B. Schwach alkalisch:

Gehalt der Lösung

vor der Adsorption ursprünglich 13,5 nach längerer Luftoxydation 6,8
nach der Adsorption (in der Restlösung): (sehr dunkel gefärbte 0,1proz. Lösung) 1,8; 1,5.

Zu 5. Phytochemischer Aufbau (Synthesen und Umbau).

	Dextrose	Pyrogallol	(Phloro- gluzin)	Gallussäure	Tannin (Pentagalloylgallus- säure — glukosid?)
Molekulargewicht:	180	126	(126)	170	
Adsorption mg/1 g Faser- tonerde aus etwa 0,1proz. Lösung	—	20,5	2,3	82	155

Derivate des o-Dioxybenzols (Brenzkatechin) und des v-Trioxylbenzols (Phlorogluzin) sind nun auch hauptsächlich die im Lignin und in den Gerbstoffen der Kernhölzer tatsächlich gefundenen aromatischen Stoffe, wie Koniferylalkohol und Oxykoniferylalkohol (Klason), Vanillin, die „eisengrünenden“ Gerbstoffe als Brenzkatechin- oder Protokatechu-Abkömmlinge, die „eisenbläuenden“ Gerbstoffe als Pyrogallol-Abkömmlinge. In auffallender Weise bevorzugt die Pflanze den 6-Kohlenstoff- und den 3-Kohlenstoff-Kern sowohl in den aromatischen, wie in den aliphatischen Ablagerungsstoffen, die natürlich chemisch besonders resistent sind. In zweiter Linie den 5-C-Kern in der offenen und verhältnismäßig beständigen Ringgestalt. So finden wir nicht nur in den Protokatechu- und Pyrogallolderivaten, sondern auch in den Abkömmlingen des Allylbenzols (Zimtsäure, Zimtaldehyd, Eugenol usw., die von Ihl alle im Lignin fest-

gestellt wurden) die Vereinigung des 3-C-Kerns mit dem Benzolkern, wie auch in den Terpenen und Kamphenen, in letzteren bekanntlich gleichzeitig zwei beständige 5-C-Kerne aus einem C_6 -Kern mit der „Brücke“. In der aliphatischen Reihe ebenso die bevorzugten Hexosen und Hexosane und ihre Oxydationsprodukte (Pektinstoffe, Ca-Pektinat) und in den Fetten den 3-C-Kern des Glycerins als allgemeinen Hauptbestandteil. Für die Kolloidchemie des Holzes und Lignins ist diese, übrigens keineswegs zu verallgemeinernde Tatsache allerdings weniger belangreich. Denn im Lignin (der Laubhölzer besonders) sind auch Pentosen als Bausteine der Pentosane der Menge und Bedeutung nach stark hervortretende Bestandteile. Da die Pentosane aber wiederum sehr hochmolekulare und kolloid lösliche oder gänzlich unlösliche Gelkomplexe bilden, so sind sie ganz hervorragend an der Verholzung oder Ligninbildung beteiligt.

In der kolloiden Beschaffenheit sind sie offenbar wenig unterschieden von den Hexosanen bis hinauf zur Zellulose, der sie sich kolloidchemisch mehr und mehr „angleichen“ oder annähern, daher auch fest ein- oder anlagern können.

Es ist demnach auch nicht wunderlich, daß der Zellstoffchemiker solche Pentosane bei der Zellulosebestimmung, wie bei der Zellstoffbereitung in sehr reinen Zellstoffpräparaten so sehr hartnäckig mit der Zellulose verbunden findet, daß er geneigt ist anzunehmen, die Pentosane seien chemisch vereinigt mit der Zellulose. M. E. irrtümlich rechnet man oft deshalb auch die löslicheren Komplexe der Pentosane usw.²¹⁾ und Hexosane nicht zum Lignin, obwohl bis heute keine deutliche, analytisch brauchbare Grenze für genaue messende Bestimmung des Zellulose- und Ligningehaltes gefunden ist. Diese Notlage der Zellulosebestimmung sucht man in der Praxis einstweilen dadurch zu umgehen, daß man in m. E. auch praktisch nicht vollkommen zu rechtfertigender Weise nur das als Lignin bezeichnet und bestimmt, was mittelst der üblichen analytischen und technischen Aufschlußmittel und Aufschlußverfahren (Schulze's Reagens, Chlor, Sulfidlauge usw.) von der Zellulose herunterzulösen imstande ist.

Daß aber sehr hochmolekulare, in der Größe und Widerstandsfähigkeit des Molekularkomplexes der Zellulose ähnliche Stoffe, wie diese selbst nur sehr schwer und nicht ohne gleichzeitigen Angriff auf die reine Zellulose lösbar sein können, ist ohne weiteres anzunehmen.

Damit komme ich zum Gipfelpunkt dieser pflanzlichen Kolloidkomplexbildung, die stufenweise immer weniger lösbare und dementsprechend auch immer weniger reaktionsfähige, im chemischen Sinn edlere Stoffe entstehen läßt; zur Zellulose selbst und der ihr nahestehenden Hydrogele, der „Hemizellulose“ und den Zellulosedextrinen und höheren Hexosanen (einschließlich der hohen Pentosankomplexe). Nur die wirksamsten chemischen Agentien, wie die in ihrer zerstörenden Wirkung gemäßigten (tetra- und hexahydratische) Schwefelsäure, die höchst konzentrierte bzw. gasförmige Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure, die konzentrierten Alkali- und Alkalisulfidlauge, die stark hydrolysierenden Wasserstoff-Ionen der verdünnten starken Säuren

und andere bekannte Hydrolysiemittel sind imstande, diese chemisch edlen Stoffe nach und nach zu löslichen Spaltungsprodukten abzubauen; die hochkonzentrierten Säuren und die Xanthogenatbildung nur auf dem Umwege über leicht zersetzliche Ester, das Kupferoxydammoniak nur mit Hilfe starker Quellung und Komplexsalzbildung.

Rein mechanisch ist es zwar möglich, sehr allmählich durch Zerreiben die Zellulosefaser soweit zu dispergieren, daß kolloid lösliche Anteile gewonnen werden, wie sich schon aus den Erfahrungen der Papierfabrikation beim „Totmahlen“ des Stoffes im Holländer ergibt. Schwalbe hat die Bildung der Zellstoffschleime eingehend untersucht und auch schon früher in seiner „Chemie der Zellulose“, S. 160, diese Beobachtung der Papiermacher erwähnt. Doch ist dabei stets Wasser mit chemischen Agentien beteiligt. Vor einiger Zeit habe ich durch wochenlanges Mahlen trockener reiner Filtrierpapierzellulose in der rollenden Porzellankugelmühle ein äußerst feines Mehl, das sich fast unfehlbar fein zwischen den Fingern, mit gewissermaßen fettigem oder speckigem Gefühl, verreibt, erhalten. Dieses allerfeinste Zellulosemehl gibt mit Wasser, in der Kälte oder Wärme mit oder ohne „Quellenlassen“ nicht deutlich verschieden ein schwach opaleszentes Filtrat, welches nach der Prüfungsreaktion wirklich gelöste Zellulose in allerdings geringer Menge enthält und nach längerem ruhigen Stehen ein Gel ausscheidet. Ein Versuch mit Zugabe von wenig Wasser in die Porzellankugelmühle hatte diesen Erfolg nicht²²⁾. Nach diesen vorläufigen Versuchen scheint also die rein mechanische Löslichmachung möglich, aber nur höchst mühsam erreichbar.

Die kolloidchemische Betrachtung der Zellulose und des Holzes lassen es nach meinem Dafürhalten wenigstens sehr zweifelhaft erscheinen, daß es gelingen könnte, ein auch in Bezug auf Molekulargröße und physikochemische Eigenschaften vollkommen einheitliches Zellulosematerial technisch oder analytisch zu isolieren. Ihrer (finalen) Bestimmung im Pflanzenleben als möglichst resistenter Ge-

²¹⁾ In der praktischen Zellstoffanalyse teilt man daher in theoretisch höchst unbefriedigender Weise in drei Hauptbestandteile des Holzes ein: a) „Zellulose“, b) „Kohlehydrate“ und c) „Lignin“ (vgl. C. Schwalbe, Chemie der Zellulose, 441).

²²⁾ Inzwischen sind die höchst bedeutungsvollen Mitteilungen von H. Plauson (Chem.-Ztg. 44, Nr. 90 und Nr. 92, bes. S. 566 (1920) über die mechanische Dispersion von Holz und anderen Materialien mittelst seiner „Kolloidmühle“ erschienen, die das allgemein äußerst wichtige Problem sehr vollkommen zu lösen scheinen. Hiernach muß viel Dispersionsmittel und möglichst noch ein geeignetes Schutzkolloid zugefügt und stärkste Reißwirkung angewendet werden.

rüststoff, welcher mit seiner starr-dispersen Oberflächenausbildung dennoch starke (Adsorptions-)wirkung auf die (Verholzungs-)Kolloide auszuüben vermag, entspricht gerade ihre Unlöslichkeit und chemische Trägheit als Folge ihres außerordentlich hohen Molekulargewichtes und ihres kaum reversiblen Kolloidgelzustandes. G. Bumke und R. Wolfenstein schätzen nach Versuchen, die Siedepunkterhöhung des halben Zellulosemolekuls, der „Hydratzellulose“ zu ermitteln, für diese auf ein Molekulargewicht von 1954; W. Vieweg aus der Chlorierung (mit Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff) auf 5508²³⁾.

Die wunderbare vollkommenste Oberflächenbildung fester unlöslicher Substanz weist die Natur der lebenden Organismen in den Plasmamassen, Zellhautgeweben, den Fasern usw. auf. Die Kunstfaserindustrie erreicht diese Vollkommenheit nicht. Auch kann rein mechanisches Mahlen von Pulvern niemals eine solche Oberflächenentfaltung bewirken.

Es gelingt aber leicht, eine künstliche Faser herzustellen, die alle charakteristischen Eigentümlichkeiten der natürlichen pflanzlichen (und auch der tierischen) Faser in sehr vollkommener Weise aufweist und besonders der Pflanzenfaser in der Struktur und in allen Adsorptionswirkungen gleicht, obwohl sie chemisch aus ganz anderem Material besteht und chemisch wenigstens ebenso indifferent wie die Zellulose ist: die „Faserton-erde“ oder „gewachsene Tonerde“²⁴⁾.

Die Fasertonerde, in richtiger Weise hergestellt und gereinigt, hat daher vorzügliche Eigenschaften als Adsorbens für exakte Adsorptionsanalysen. Kathaphoretische (aber umkehrbare) Ladung zeigt sie nur im nicht ganz gereinigten Zustand. Nach dem Reinigen durch längeres Schlämmen mit viel Wasser ist sie kathaphoretisch neutral. Gelindes Ausglühen der zuerst noch (unvollkommen) hydratischen Faser zur oxydischen ändert an der Oberflächenstruktur und Adsorptionswirkung nichts.

Als vollkommen ungefärbtes, rein weißes Adsorbens läßt es jede Färbung der adsorbierten Substanz nach ihrer Art und Menge charakteristisch erkennen. Als mineralisches Substrat können organische Adsorbenda — wegen der

ungemein großen Oberfläche sehr leicht und rasch heruntergebrannt und der irreversibel adsorbierte Teil nach dem Auswaschen sogar durch Verbrenungsanalyse bestimmt, die Tonerde dabei regeneriert werden. Es ist nach längeren Versuchen gelungen, das Material immer mit fast vollkommen gleichem Raumgewicht und gleicher Oberflächenwirkung zu gewinnen, nachdem zunächst größere Schwankungen unvermeidlich schienen. Ueber diese und andere Vorteile vor dem Hauptpulver und vor den adsorbierenden „porösen“ Kohlepulvern habe ich mich bei früheren Gelegenheiten geäußert²⁵⁾.

Als augenscheinlicher Beweis für die weitgehende Analogie gerade als adsorbierendes indifferentes Adsorbens von allervollkommenster Oberflächenentwicklung seien hier der Raumersparnis wegen nur drei Mikrophotogramme wiedergegeben. Eine eingehendere Arbeit über diese Fasertonerde ist in Vorbereitung und soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Das Charakteristikum beider Fasern ist eine manchmal hauchfeine schlauchförmige Gelhaut mit abwechselnd dichteren und dünneren feinsten Fibrillen oder Waben, die bei ultramikroskopischer Auflösung und auch schon bei stärksten Vergrößerungen (450—1000fach) mit gewöhnlicher Beleuchtung im durchfallenden oder im auffallenden Licht gut erkennbar werden, bei gewöhnlicher mikroskopischer Betrachtung nur als Längsstreifungen bemerkbar sind. Die Ähnlichkeit ist auch in bezug auf das bekannte stellenweise Vorkommen der Doppelbrechung polarisierten Lichtes in den Fasern, manchmal auch mit scharf periodischem Wechsel der Substanzdichte vollkommen.

Die wichtigste Eigentümlichkeit der beiden gewachsenen Fasergebilde ist die vollkommenste Dispersität der starren Substanz. Die formative Arbeit so vollkommener Oberflächenentwicklung leistet die Natur stets dort, wo entweder semipermeable halbdurchlässige Wände als osmotische Scheideapparate oder Gerüstkörper (Fasern usw.) zu bilden sind, die sich weiter durch Adsorption aus kolloiden Gelen (wie bei der Verholzung) verstärken können. Und sie benutzt dazu die Kolloidgele der Stoffe von so hohem Molekulargewicht, daß diese Gebilde durch möglichst vollkommene Unlöslichkeit und chemische Trägheit hohe Beständigkeit und dennoch adsorptive Reaktionsfähigkeit erlangen. So

²³⁾ Vgl. die soeben erschienene Arbeit von Kurt Hess, Zeitschr. f. Elektrochem. 1920, 232. Hiernach käme ein Molekulargewicht von 990 für die wahrscheinlichste einfachste Struktur der Zellulose als „Pentaglycosidylglucose“ ($C_6H_{10}O_5$)₆ + H₂O oder als höherer Komplex ($C_{36}H_{62}O_{11}$)_n in Betracht.

²⁴⁾ Siehe Koll.-Zeitschr. 2, 2. Suppl.-Heft XI (1908).

²⁵⁾ Collegium 1907, Nr. 255, 160.

eben bei dem großen Molekularkomplex der Zellulose.

Die weitgehende Aehnlichkeit der äußeren Struktur ist in der analogen Entstehungs-

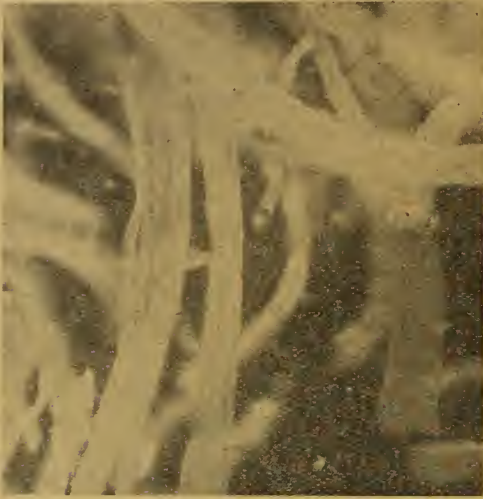


Fig. 3 Fasertonerde, 80 fach

weise der beiden Fasergebilde begründet, die ich zum Teil schon in den erwähnten ersten Untersuchungen gefunden habe und nachweisen konnte²⁶⁾. Das Hervorwachsen einer Reihe von



Fig. 4 Baumwollhalbstoff (merzerisiert), 200fach
(Aus Kirchner, Das Papier)

kolloiden Gelhäutchen, die in den Organismen durch osmotischen Druck aufgetrieben werden, geschieht beim künstlichen Wachsenlassen der

Fasertonerde unter dem aufblähenden Gasdruck des entstehenden Wasserstoffes außerordentlich rasch.

Da bei der chemischen Indifferenz des Adsorbens die chemische Natur bekanntlich kaum, die Oberflächenstruktur dagegen entscheidend wirksam ist, und da wir das bei vergleichenden Versuchen mit Filtrierpapierzellulose wie früher mit Hautpulver und Fasertonerde auch feststellen konnten, trugen wir kein Bedenken, die Versuche mit der gleichmäßigeren Fasertonerde als Adsorbens durchzuführen. Die pflanzlichen wie die tierischen Organismen sind hauptsächlich Kolloidgebilde und arbeiten vorwiegend mit den besonderen stofflichen



Fig. 5 Jutefaser, 200fach
(Aus Kirchner, Das Papier)

Eigenheiten der Kolloide, vor allem dort, wo es sich um den Aufbau von Gerüststoffen und um Speicherung resistenter Stoffgebilde handelt. Das letztere ist in besonderem Maße Aufgabe der Pflanze, während umgekehrt der tierische Organismus durch den Umbau und den Abbau oder durch die oxydative Zerspaltung der organischen Substanz aus dem Stoff vorwiegend Energie für die Bewegung und Arbeit zu erzeugen hat. Dementsprechend sind auch die hochmolekularen und hochkolloiden Baustoffe der tierischen Faser und Zellgewebe aus leichter zersetzlichen stickstoffhaltigen Kolloidkomplexen (mit Ausnahme der kutinisierenden äußerst widerstandsfähigen Deck- und Schutzsubstanzen, wie Chitin usw.) aufgebaut. Die Pflanze dagegen schafft selbst in den nichtlebenden Ablagerungstoffen (Kernholz) die u. U. Jahrtausende über-

²⁶⁾ Tharandter Forstl. Jahrb. 60, und Koll.-Zeitschr. 2.

stehende Holzsubstanz auf dem Wege von den aktivsten niedrigst molekularen Stoffen über stufenweise immer mehr durch Molekulvergrößerung und Komplexbildungen stabilisierte Hydrogele bis zu der irreversiblen Gerüstzellulose. A. G. Nathorst wie H. Potonié wollen in vorweltlichen Pflanzenresten noch Zellulosereste gefunden haben, die — allerdings mit Kutinisierung — über geologische Epochen, seit der Kulmzeit, erhalten geblieben sind.

Die extreme Resistenz bleibt der Zellulose trotz der ungeheueren Oberflächenentfaltung in der vollkommensten starr-dispersen Faserstruktur der Pflanze, die aber andererseits gerade wieder für die physikochemische Adsorptionsreaktion gegenüber kolloiden Solen die allerwirksamste Gestaltung ist. Es können also bei der Holzbildung nicht mehr chemische Reaktionen wesentlich entscheidend sein. Vielmehr ist neben den physikochemischen Reaktionen der osmotischen Scheidung kolloider Baustoffe von kristalloiden Wandlungstoffen die „Adsorptionssynthese“ wirksam. Dennoch ist in zweiter Linie die Möglichkeit chemischer Umwandlungen während und selbst nach dem Aufbau der hochmolekularen Kolloidgele als Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen. Vielmehr kann gerade auch die Konzentrationserhöhung und räum-

liche Annäherung die an sich schwer reagierende Substanz mit immer noch reaktionsfähigen Atomgruppen (Karbinolgruppen der Saccharid-Polyalkohole, wie in der tierischen Fasersubstanz die Amin- und Imingruppen) zu chemischen „Nachwirkungen“ Anlaß geben. Das Wesentliche aber ist die chemische Indifferenz der hauptsächlich beteiligten, nur noch adsorptiv wirksamen Stoffe.

Auch rein kolloidchemische „Nachwirkungen“ kommen in Betracht, da auf der Faser und ähnlichen Adsorbentien die adsorbierten Kolloide eine so starke Verdichtung oder „Verhornung“ (welche beim „Altern“ und schließlich am stärksten beim Eintrocknen weiter verhornt) erfahren, daß selbst die aggressivsten chemischen Mittel nicht mehr imstande sind, sie leicht und vollkommen von der Faser zu lösen.

Durch weitere Komplexbildung müssen diese sich mehr und mehr an den Gerüststoff kolloidchemisch angleichen und fester mit diesem Oberflächenkörper verknüpfen.

Es scheint mir also die kolloidchemische Betrachtung und Erforschung einen nicht unwesentlichen Beitrag zur stofflichen Kenntnis des Holzes, seiner Bestandteile und seiner Bildung, in weiterer Anwendung der Kolloid-Adsorptionsanalyse und der Adsorptionssynthese aber überhaupt zur Pflanzenchemie leisten zu können.

Ueber Polychromie des kolloiden Schwefels.

Von Rudolf Auerbach (Probstdeuben b. Leipzig).

(Eingegangen am 26. Juli 1920.)

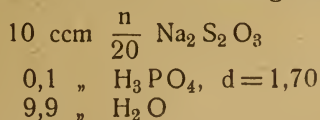
In einer zusammenfassenden Arbeit über Farbe und Dispersitätsgrad der Kolloide beschreibt Wo. Ostwald¹⁾ die Aenderung der Farbe des kolloiden Schwefels bei zunehmendem Dispersitätsgrade. Er findet hier die allgemeine Regel bestätigt, daß sich das Absorptionsmaximum nach den kürzeren Wellen verschiebt, wenn die Teilchengröße abnimmt. Dabei ergeben sich zwei Absorptionsgefälle, die durch das Verschieben einer beim gröbdispersen Schwefel beobachteten ultraroten Bande erklärt werden. Es sind jedoch in ein und demselben Dispersionsmittel immer nur einige wenige Farben gefunden worden.

Im folgenden sind Versuche beschrieben, bei denen die Farbe in ein und demselben Dispersionsmittel — wässrige Phosphorsäure —

eine zusammenhängende Reihe von Aenderungen durchläuft. Säuert man nämlich Natriumthiosulfat mit Phosphorsäure an, so wird, wie durch alle Säuren, Schwefel abgeschieden. Dabei tritt zunächst eine schwache Trübung auf, dann gelbblaue Opaleszenz, und die Durchsichtsfarbe verschiebt sich allmählich von gelb über kreß, rot, veil nach blau, worauf der Schwefel ausfällt.

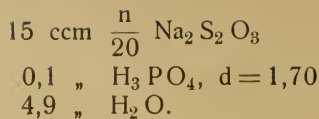
Es wurden nun zunächst eine Reihe verschiedener Konzentrationen des Reaktionsgemisches untersucht, als deren günstigste sich folgende herausstellten:

a) zur Demonstration im Reagensglas:



und b) für Projektion besonders geeignet und für die nachfolgende Messung verwandt:

¹⁾ Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 455 (1911).



Bei diesen Konzentrationen dauert es etwa 20 Minuten, bis die ganze Farbskala einschließlich des Blaus durchlaufen ist.

Um den Farbverlauf quantitativ zu verfolgen, wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen zu folgender Anordnung gegriffen: Auf einen Projektionsschirm von Normalweiß (Bariumsulfat) wurde das Bild der zur Hälfte mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Küvette von ca. 1 cm Durchmesser geworfen und mit den Farbnormen von Wilh. Ostwald die Farben gemessen. Dabei ergaben sich die in der Tabelle angeführten Werte:

Zeit	Farbe	
1,5'	00 ca	} Hellgelb
2'	04 ga	
3'	10 ia	
4'	13 ic	} Kreß
4 3/4'	17 ie	
6'	30 ig	} Rot bis Violett
8'	46 lg	
9'	50 lh	} Blau, dunkler werdend
10'	54 ni	
11'	58 ni	
12,5'	58 ng	
15'	58 ig	
18'	58 ge	
20,5'	58 ge	
24'	58 pi	} Grau, heller werdend.
28'	i	
30,5'	g	
36'	f	
55'	e	
67'	d	
120'	d	

Die Messung ließ sich auf diese Weise gut ausführen, nur wurde gegen Ende des Versuches die Bestimmung schwierig und weniger genau. Den näheren Verlauf der Farbverschiebung erkennt man in den beiden graphischen

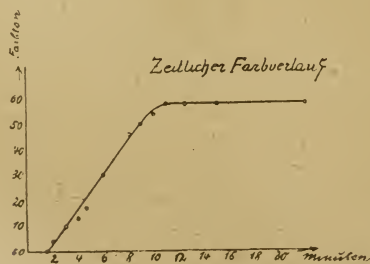


Fig. 1

Darstellungen. In Fig. 1 ist der Farbton als Funktion der Zeit dargestellt, unabhängig von seinem Schwarz- und Weißgehalt. Fig. 2 gibt den Verlauf der Trübung wieder. Als Koordinaten dient das Gibbs'sche Dreieck mit den Eckpunkten 100 Proz. Schwarzgehalt, 100 Proz. Weißgehalt und 100 Proz. Vollfarbe, wie es von Wilh. Ostwald zur Darstellung der Farben angewandt wurde. Mit großem Weißgehalt beginnend tritt bei Kreß 10 ein Knick im Weißgehalt auf und der Schwarzgehalt nimmt auf einmal stark zu. Dieser Punkt kann sinngemäß als Beginn der Flockung angesehen werden. Von da an werden die Farben immer trüber, so daß man nach Eintritt des Blaus nur noch

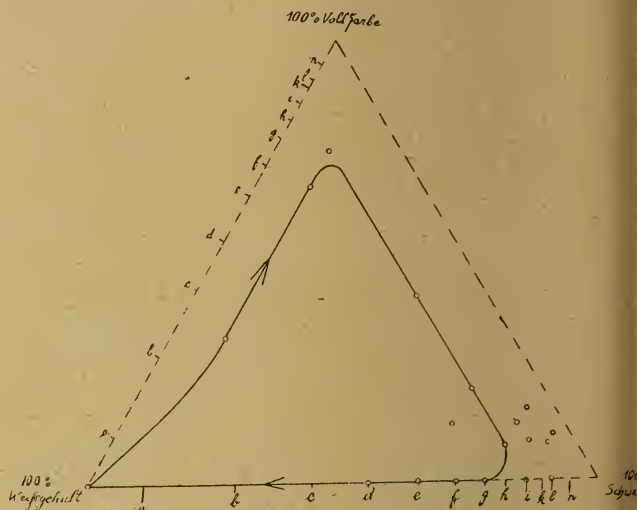


Fig. 2

sehr schwer den Farbton bestimmen kann, wie aus dem unregelmäßigen Verlauf an dieser Stelle der Kurve zu ersehen ist. Dann verschwindet nach insgesamt 25 Minuten alle bunte Farbe, und man kommt direkt in die Grau-Leiter hinein. Das Sol beginnt zu sedimentieren und man gelangt auf der S-W-Koordinate an den Anfangspunkt der nunmehr wieder farblosen Lösung, d. h. zu 100 Proz. W. gegenüber Normalweiß an. Der Schwefel ist ausgefallen. — Bemerkenswert erscheint die große Intensität der Farben, wie sie sich aus dem ansehnlichen Gehalt an Vollfarbe ergibt.

Um nun zu prüfen, ob in angenäherter Weise das Beer-Lambert'sche Gesetz gilt, d. h. festzustellen, ob nicht etwa die Farbänderung nur eine Folge der sich während der Reaktion ändernden Schwefelkonzentration ist, wurden einige Versuche hierüber angestellt. Es wurde das blaue Sol verdünnt und in entsprechend

vergrößerter Schichtdicke mit ersterem verglichen: Es trat keine Aenderung des Farbtons und keine in der Größenordnung subjektiver Beobachtung liegende Abweichung ein.

Es wurden auch spektroskopische Versuche angestellt. Die gelben und roten Sole ließen sich gut spektroskopieren. Es zeigten sich zwei Absorptionsbanden, eine an der roten Grenze und eine im Blau-Violett, in der Tat ähnlich den theoretischen Zeichnungen, wie sie Wo. Ostwald²⁾ veröffentlicht hat. Die spektroskopische Untersuchung der blauen Lösung war dagegen sehr schwierig wegen des außerordentlich hohen Schwarzgehaltes dieser Sole.

Vorangehend beschriebene Versuche erscheinen theoretisch insbesondere in folgender Hinsicht von Interesse:

1. Sie zeigen an ein und demselben dispersen System die ganze Farbenskala nur ent-

²⁾ Wo. Ostwald, loc. cit.

sprechend dem Alter der Sole. Gegenüber den Farbänderungen durch Zusätze von Elektrolyten usw. liegen hier also besonders einfache Verhältnisse vor.

2. Die disperse Phase ist ein Dielektrikum, im Gegensatz z. B. zu den Metallsolen. Auch disperse Dielektrika können mit anderen Worten Polychromie zeigen.

3. Die beschriebenen Farbänderungen sind ein besonders schönes Beispiel einerseits für den Zusammenhang zwischen der Farbe und dem Dispersitätsgrad, andererseits für die Regel von Wo. Ostwald, gemäß der sich das Absorptionsmaximum mit abnehmendem Dispersitätsgrad nach dem langwelligen Spektralgebiet zu verschieben pflegt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald für die gütige Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Leipzig, Juli 1920.

Physik.-chem. Institut der Universität.

Eine Reihe von abnormen Liesegang'schen Schichtungen.

Von Emil Hatschek (London).

(Eingegangen am 15. Juli 1920.)

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Präparate sind das Ergebnis der Voruntersuchung für Versuche über Schichtenbildung in dreidimensionalen Gelkörpern bis zu 200 ccm Kubikinhalt. Da letztere vollständig von der Lösung der einen Reaktionskomponente bedeckt sein müssen, war es wünschenswert, mit weniger kostspieligen Materialien als einer 20—30 prozentigen Lösung von Silbernitrat zu arbeiten; abgesehen hiervon war es mir, aus anderen Gründen, daran gelegen, ein Reaktionsprodukt zu verwenden, welches den in Organismen auftretenden anorganischen Bestandteilen etwas näher stand als Silberchromat. Ich begann demgemäß, die Bildung von Kalziumphosphaten in Gelatine-Gelen zu studieren.

Diese Reaktion ist bekanntlich von S. Leduc¹⁾ benutzt worden, der bei Plattenversuchen mit kalziumnitrathaltiger Gelatine und Tropfen einer Lösung von Trikaliumphosphat sehr schöne und zahlreiche Schichtungen erhielt, und zwar in so kleinen Abständen, daß dieselben ein Beugungsspektrum geben. Wie R. E. Liesegang²⁾ klar bewiesen hat, wird letzteres nur

durch eine regelmäßige Runzelung der Oberfläche hervorgebracht. Für meinen Zweck war dieses Resultat natürlich wertlos; bei Reagenzglas-Versuchen zeigte es sich jedoch, daß die Schichtenbildung auch in der Tiefe vor sich ging.

Nach einigen Vorversuchen ergab es sich, daß schöne Schichtungen weder mit sauerem noch mit normalem, sondern nur mit Trinatriumphosphat zu erhalten waren, und zwar am besten, wenn dieses Salz im Gele gelöst war, während ein Kalziumsalz aus wässriger Lösung eindiffundierte. Die umgekehrte Anordnung — ein lösliches Kalziumsalz im Gele und eine wässrige Lösung von Trinatriumphosphat darauf — gab zwar auch Schichtungen, jedoch bedeutend weniger schön und zahlreich. Die vollkommensten Resultate ergaben sich bei Verwendung von Gelen, die 10 g Gelatine auf 100 ccm Trinatriumphosphat-Lösung enthielten; der Gehalt der letzteren war 3, 2,5 oder 2 Proz. an kristallisiertem Salze ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, d. i. resp. 7,87, 6,57 und 5,26 Millimole von Na_3PO_4). Die wässrigen Lösungen waren meistens zehnprozentige Lösungen von CaCl_2 , Mischungen der letzteren, in verschiedenen Verhältnissen, mit zehnprozentiger NaCl -Lösung und 10- oder 20 prozentige Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ E. Hatschek, Journ. Soc. Chem. Ind. 35, Nr. 5 (1911).

²⁾ Stephane Leduc, Theorie physico-chimique de la vie, Fig. 16.

Bei Herstellung der phosphathaltigen Gele wurde — abgesehen von einigen speziell zu erwähnenden Fällen — in etwas ungewöhnlicher Weise vorgegangen. Das übliche Verfahren, nämlich Lösen des Phosphates im Gelatine-Sol, erwies sich als unzweckmäßig, da sämtliche untersuchten Gelatine-Sorten mit Trinatriumphosphat einen mehr oder weniger voluminösen Niederschlag gaben. Wird das Phosphat im Sole gelöst, so ist die Schutzwirkung des letzteren eine derartige, daß der größte Teil des Niederschlags durch das übliche Chardin-Filtrierpapier läuft. Die Gelatine-Folie wurde deshalb in der Phosphatlösung selbst eingeweicht: der sich bildende Niederschlag entsteht hierbei im Gel und ist dementsprechend gröber, als

als „Normal“ bezeichnet, und etwaige Abweichungen von derselben sind eigens beschrieben. Der einzige Faktor, welcher sich nicht willkürlich ändern ließ, war die zum Filtrieren erforderliche Zeit. Diese variierte bei den verschiedenen Gelatinesorten von 30 bis 80 Minuten für 200 ccm Sol. Da die Triphosphatlösung merklich alkalisch ist, so mag der Unterschied in der Zeit, während welcher die Sole einer Temperatur von 90° ausgesetzt waren, und in der hierbei stattfindenden Hydrolyse der Gelatine zum Teile die erstaunlichen Unterschiede der Präparate erklären, welche — unter sonst gleichen Bedingungen — mit verschiedenen Gelatinesorten hergestellt wurden.

Die Versuche wurden zufällig mit zwei ver-

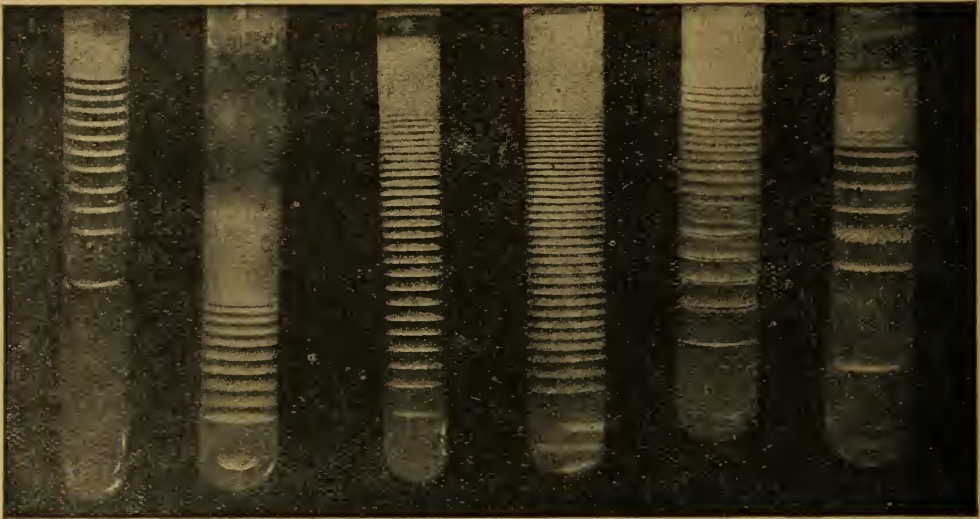


Fig. 1

selbst in wässriger Lösung. Die 24 Stunden gequollene Gelatine wurde dann auf dem Wasserbade bei ungefähr 90° eingeweicht und bei derselben Temperatur gelöst. Auf diese Weise behandelt, gaben alle untersuchten Gelatinesorten ein Filtrat, welches ebenso klar war wie das aus den entsprechenden Sorten ohne Phosphatzusatz erzielte. Das noch warme Filtrat wurde in die Reagenzgläser gefüllt und 24 Stunden erstarren gelassen, worauf die Kalziumsalz-Lösung aufgegossen wurde. In einem besonders zu erwähnenden Falle wurde das Filtrat nicht direkt abgefüllt, sondern erstarren gelassen, nach ca. 24 Stunden umgeschmolzen und in die Reagenzgläser gefüllt.

Sonst wurden die oben angegebenen Zeiten und Temperaturen genau eingehalten; diese Bereitungsweise ist in der nachfolgenden Tabelle

schiedenen Sorten begonnen. Da sich bereits hierbei ausgesprochene Unterschiede in den Schichtungen bemerkbar machten, wurde die Untersuchung auf fünf Sorten ausgedehnt, die in der Tabelle mit Zahlen bezeichnet sind. 1 war eine im Jahre 1914 bezogene deutsche Speisegelatine unbekannten Ursprungs; 2 eine englische „Kalbs“-Gelatine; 3 und 4 zwei verschiedene englische Marken aus derselben Fabrik und 5 eine französische photographische Gelatine. 1 war ziemlich „weich“, die übrigen Sorten alle „hart“, und zwar annähernd in aufsteigender Ordnung. Gelatine 5 gab gewöhnlich nur wenige, verwischte Schichten und wurde nicht weiter verwendet; 3 und 4 gaben mit großer Regelmäßigkeit dasselbe später zu erwähnende anomale Resultat bei verschiedenen Phosphat-Konzentrationen und mit verschiedenen

Präparat	Gelatine-Sorte	Gehalt an $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Proz.	Lösung von (in 100 ccm)	Bereitung des Gels
1	2	3	5 g CaCl_2 und 5 g NaCl	Normal
2	1	2	8 g CaCl_2 und 2 g NaCl	Normal
3	1	2	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
4	1	3	20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
5	4	3	20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
6	2	2	4 g CaCl_2 und 6 g NaCl	Normal
7	Gelatine und Konzentrationen		genau wie Nr. 3	Nur 30 Minuten gequollen
8	2	3	20 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Normal
9	2	2	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nur 45 Minuten gequollen, umgeschmolzen
10	2	2,5	10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nur 45 Minuten gequollen
11	2	2	7,5 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nur 45 Minuten gequollen
12	1	2	10 g CaCl_2	Gel vor der Reaktion mit Formaldehyd gehärtet

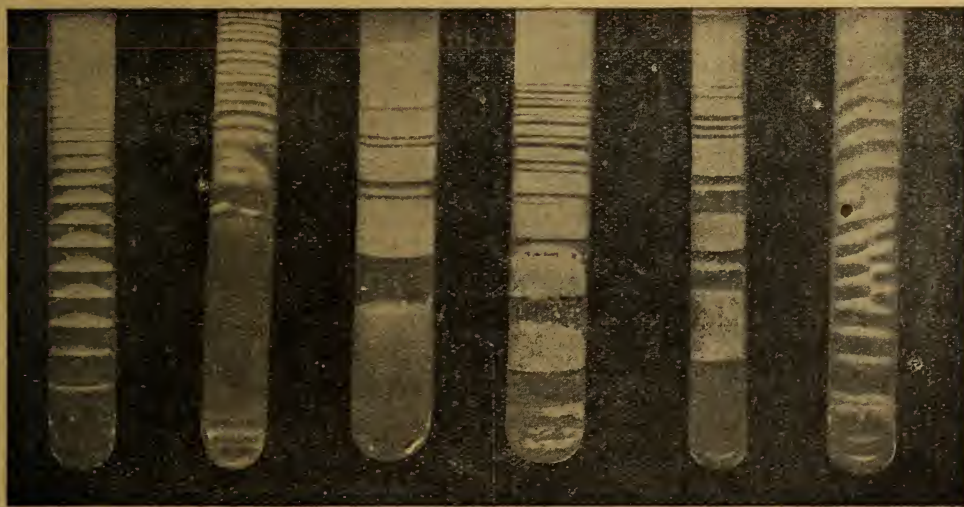


Fig. 2

Ca-Salzlösungen. Die Mehrzahl der Präparate wurde mit 1 und 2 hergestellt: eine Auswahl von zwölf ist in Fig. 1 und 2 abgebildet, und die nötigen Angaben über die Herstellungsweise sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Nr. 1, 2 und 3, Fig. 1, zeigen Schichtungen des normalen Typus, jedoch ungewöhnlich scharf und regelmäßig, sowie vollkommen frei von

Reaktionsprodukt in den Räumen zwischen den Schichtungen. Nr. 4 scheint bei flüchtiger Betrachtung auch normal, doch sind die Schichtungen gekrümmt, und zwar mit der konkaven Seite nach unten, was ungewöhnlich ist. Wenn man sonst, wie dies manchmal vorkommt, im Reagenzglas gekrümmte Schichtungen erhält, so sind diese mehr oder weniger kon-

zentrisch mit dem Meniskus der Geloberfläche, d. h. die konkave Seite ist nach oben gekehrt. Hierzu ist allerdings noch zu bemerken, daß Kalziumnitrat in den verwendeten



Fig. 3

Konzentrationen das Gelatinegel merklich angreift, so daß es fraglich ist, wie weit und wie lange der ursprüngliche Meniskus erhalten bleibt. Die Schichtungen zeigen jedoch noch eine weitere, höchst bemerkenswerte Anomalie, die aus dem Längsschnitte zu ersehen ist, der in Fig. 3 schematisch, aber im richtigen Maßstabe gezeichnet ist (Niederschlag schwarz). Die Schichtungen sind nämlich annähernd in der Achse durch 2 bis 3 mm breite Brücken miteinander verbunden, so daß eine große Anzahl derselben zusammen eine „einfach zusammenhängende“ Fläche bilden.

Eine andere Anomalie bietet das Präparat 5, Fig. 1, das mit Gelatine 4 bereitet wurde. Unter den eigentlichen Schichtungen erscheinen an der Glasoberfläche ganz dünne Ringe von Reaktionsprodukt. Da diese Sorte, sowie auch 3 unter den verschiedensten Bedingungen dasselbe Resultat gab, ohne sonst Interessantes zu bieten, wurden diese beiden Marken nicht weiter verwendet.

Sehr bemerkenswert ist das Präparat 6, Fig. 1. Die Schichtungen liegen sehr weit voneinander ab (die letzten zwei über 20 mm) und zwischen den letzten vier normalen befinden sich drei gut definierte Lagen von makroskopischen Konkrementen. Eine derartige Anordnung, d. i. Schichten, die abwechselnd eine große Anzahl kleiner und eine kleine Anzahl großer Kristalle oder Aggregate enthalten, ist wohl schon mehrmals beobachtet worden, jedoch nur in mikroskopischem Maßstabe³⁾. Dagegen ist mir kein Fall bekannt, in welchem Schichten von mikroskopischen Kristallen regelmäßig mit Schichten von makroskopischen Aggregaten abwechseln.

Die bisher beschriebenen Abweichungen vom normalen Typus sind verhältnismäßig gering im Vergleiche mit den in Nrn. 7—12, Fig. 2, ersichtlichen Präparaten. Nr. 7 zeigt wieder nach oben konvexe Schichten wie Nr. 4, jedoch mit bedeutend größerer Krümmung. Dieselben

haben auch wieder eine merkliche Tendenz zur gegenseitigen Verwachsung, doch erfolgt diese nicht wie in 4 durch ein krummes Flächenstück, sondern durch einen genau achsialen, geraden Stiel. In Nr. 8 sind die Schichtungen ebenso gekrümmt, aber außerdem ganz ausgesprochen paarweise angeordnet. In Nr. 9 wechseln schmale und auffallend breite und in beiden Fällen vollkommen scharfe Schichtungen regelmäßig miteinander ab. In Nr. 10 und 11 endlich finden sich schöne Schichtungen von verschiedenster Breite in anscheinend ganz regelloser Anordnung.

Nr. 12 ist das einzige Präparat, welches durch eine im Prinzip verschiedene Arbeitsmethode erzielt wurde: in diesem Falle war nämlich das Gel vor dem Aufgießen der Kalziumsalz-Lösung mit Formaldehyd gehärtet. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Erstarren eine ungefähr einprozentige Formaldehydlösung, die außerdem natürlich ebensoviel Phosphat wie das Gel (2 Proz.) enthielt, aufgegossen und fünf Tage stehen gelassen. Nach beendeter Härtung wurde diese Lösung abgegossen und durch zehnprozentige CaCl_2 -Lösung ersetzt. Die Schichtungen sind merklich breiter als die in natürlicher Gelatine gebildeten, und eine Anzahl derselben ist zu einer kontinuierlichen, schraubenartigen Fläche verbunden. Eine ähnliche schraubenförmige Anordnung des Niederschlages habe ich hier und da bei (unveröffentlichten) Versuchen mit der Jodblei Reaktion in Agar-Gel beobachtet, wenn Bleiazetat statt des üblichen Bleinitrates verwendet wurde. Diese Erscheinung ist offenbar ein Parallelfall in drei Dimensionen zu der von R. E. Liesegang beschriebenen Bildung von Silberchromat-Spiralen⁴⁾ auf Platten bei gewissen Gehalten an Gelatose und Säure.

Es ist wohl kaum nötig, zu bemerken, daß alle die beschriebenen Präparate in zahlreichen Exemplaren erhalten wurden und daß sie sich alle, bei Benutzung der entsprechenden Gelatinesorte und Arbeitsweise, fast genau reproduzieren lassen. Eine Deutung derselben ist vorläufig wohl unmöglich. Auf einen variablen Faktor — die Einwirkung der stark alkalischen Phosphatlösung auf das Gel während des Filtrierens — ist bereits hingewiesen worden. Es ist ferner wohl möglich, daß die Hydrolyse der Gelatine auch bei Zimmertemperatur langsam fortschreitet, so daß die Reaktion in einem stetig sich

³⁾ R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 12, 181 (1913).

⁴⁾ R. E. Liesegang, Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 1 (1914).

ändernden Medium verläuft. Allerdings trägt diese Annahme, wenn richtig, wenig zur Erklärung der Anomalien bei, da sie auch mit der ganz ungewöhnlichen Regelmäßigkeit der Schichtungen in Nr. 1—3 vereinbar sein muß. Die Empfindlichkeit des Phänomens überhaupt gegenüber allen Faktoren wie Gelatinesorte, Gehalt an Säure und Gelatose, sowie Konzentration der Reaktionskomponenten ist aus dem besonders von R. E. Liesegang veröffentlichten, sehr umfangreichen Versuchsmaterial klar zu erkennen. Jedoch führen Aenderungen in einem oder mehreren dieser Faktoren gewöhnlich nur zu Aenderungen in der Breite und im Abstände der Niederschlagszonen, sowie zu Variationen in der „Leerheit“ der Zwischenräume zwischen den letzteren. Schichtungen, namentlich wie die unter 6—11 beschriebenen, d. i. paarweise angeordnet, abwechselnd schmal und breit usw., sind meines

Wissens bisher noch mit keiner anderen Versuchsanordnung erhalten worden.

Wir besitzen bisher noch keine unanfechtbare Erklärung des normalen Phänomens, und die Formulierung einer Theorie, welche allen den oben beschriebenen Abweichungen von demselben Rechnung tragen könnte, scheint augenblicklich ganz unmöglich. Andererseits dürfte es aber für den Biologen und Geologen von bedeutendem Interesse sein, daß sehr erheblich kompliziertere periodische Strukturen als die bisher bekannten durch einfache, unbeeinflusste Diffusion, ohne jeden „äußeren Rhythmus“ zustande kommen können.

Zum Schlusse gestatte ich mir, der Biochemical Society, London, für die Ueberlassung der Klischees zu Fig. 1 und 2, die ursprünglich in dem Journal der Gesellschaft erschienen, meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Ein Kapillarphänomen.

Von H. Bechhold.

(Eingegangen am 20. Juli 1920.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M., Direktor: Prof. Dr. H. Bechhold.)

Vor einiger Zeit stand ich vor der Aufgabe, dickere poröse Massen (unglasiertes Porzellan, gebrannte Kieselgurmassen und dgl.) gleichmäßig mit Metallen und unlöslichen Metallverbindungen zu imprägnieren. Die Lösung schien sehr einfach: ich brachte die poröse Masse in einen Behälter, den ich evakuierte, und ließ dann eine Salzlösung (Kupfersulfat, Silbernitrat) einströmen. Eine Fixierung des Metalls durch Einlegen dieser feuchten Masse in eine Lösung, die das Metall niederschlägt [z. B. in Rhodankaliumlösung um AgCNS zu erhalten, oder in NaOH-Lösung zur Fixierung als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. CuO] ist nicht möglich. Dies war mir aus den Versuchen zur Imprägnierung von Tonzylindern mit halbdurchlässigen Membranen, aus den Untersuchungen von R. E. Liesegang, sowie aus eigenen Beobachtungen bekannt.

Ich trocknete daher zunächst die mit Metallsalz imprägnierten Körper, brachte sie zum zweiten Mal in den Evakuierbehälter und ließ dann, nach Entfernung der Luft, die Lösung, welche den Niederschlag bilden sollte (KCNS , NaOH), einströmen. Die Flüssigkeit schoß in die Poren und es war anzunehmen, daß sie sich an Ort und Stelle mit dem angetrockneten Metallsalz umsetzt und so die gleichmäßige Imprägnierung erzielt wird. Um diese festzustellen, zerbrach ich die Massen und betupfte

sie mit Schwefelammon oder legte sie in Schwefelammon. Zu meiner größten Ueberraschung war Cu oder Ag nur in der äußersten Schicht nachzuweisen, während im Innern nicht die geringste Schwärzung auftrat. Man konnte daran denken, daß das Cu oder Ag im Innern irgendeine komplexe Verbindung eingegangen sei, die mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ nicht reagiert. Ich untersuchte daher die Masse quantitativ, indem ich ein Stück gebrannten Kieselgur mit Silbernitrat in der beschriebenen Weise imprägnierte, und an einem Stück den Gesamtgehalt an Ag bestimmte. An einem anderen Stück von etwa 30 ccm schabte ich von der Oberfläche einige Millimeter ab, brach dann das Stück auseinander, nahm von der Kernsubstanz und bestimmte den Gesamtgehalt.

Es enthielt:

Das Gesamtstück	0,0654 g Ag
Außerste Schicht	0,0526 „ „
Kern	0.

Daraus ergibt sich, daß keine komplexe Verbindung vorliegt, sondern das gesamte Silber in die äußerste Zone gewandert war. Das Kieselgurstück färbte sich an der äußeren Schicht beim Belichten dunkel, während die Stellen aus denen der Kern zum Zweck der Analyse entfernt war, beim Belichten unverändert blieb.

Daraus ergibt sich, daß das Cu und Ag restlos in die äußere Oberfläche gewandert war.

Nun prüfte ich die porösen Massen vor der Fixierung des Metalls durch KCNS oder NaOH. Auch hier fand sich alles an der Oberfläche.

Dann prüfte ich die mit CuSO_4 oder AgNO_3 imprägnierten porösen Körper mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solange sie noch feucht waren: sie erwiesen sich als gleichmäßig mit dem Metallsalz imprägniert.

Die Auswanderung des Salzes aus dem Inneren in die Oberfläche erfolgt also durch das Trocknen.

Diese Versuche wurden an verschiedenartigen porösen Massen vorgenommen: stets der gleiche Effekt.

Imprägnierungsversuche mit anderen Salzen [BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] ergeben ein gleiches Resultat, wie nachstehende Analysen erweisen:

Kieselgurstück von 7,42 g wurde mit fünfprozentiger $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung getränkt und getrocknet.

Außenschicht 1,57 g enthielt 0,3163 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Innenkern 1,41 „ „ quantitativ nicht nachweisbar (mit H_2SO_4 nur ganz schwache Trübung).

Kieselgurstück mit zehnprozentiger $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung getränkt und getrocknet.

Außenschicht 2,14 g enthielt 0,6611 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Innenkern 1,10 g quantitativ nicht nachweisbar (mit BaCl_2 nur ganz schwache Trübung).

Kieselgurstück mit fünfproz. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -Lösung getränkt und getrocknet.

Außenschicht 0,4315 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Innenkern quantitativ nicht nachweisbar.

Damit erweist sich, daß das geschilderte Kapillärphänomen eine ganz allgemeine Erscheinung ist, das eingehendere Beachtung und Verfolgung verdient.

Wenn verdünnte Salzlösungen sich an der verdunstenden Oberfläche anreichern, so verstehen wir, wieso geringste Nährsalzmengen im Boden den Pflanzen zugute kommen; wir verstehen die eminente Bedeutung des Wechsels von Regen, Trockenheit und Wind für das Gedeihen unserer Pflanzen. In Zeiten der Trockenheit, insbesondere unter dem Einfluß des Windes wandern die gelösten Salze an die Erdoberfläche, reichern sich dort an und können eine solche Konzentration erreichen, daß sie der Pflanze schädlich werden; der Regen spült sie wieder in die Tiefe und das Spiel wiederholt sich.

Um festzustellen, ob in der Tat bei einer Erde, die für Gemüsekultur dient, ein solches Aufwärtswandern erfolgt, füllte ich drei zylindrische Gläser von ca. 10,5 cm Durchmesser und 20 cm Höhe mit solcher feuchter Erde an und füllte

							Höhe der Erdschicht
Glas I	mit	2278,5 g Erde, der	655 ccm	2 prozentige	NaCl -Lösung		18,5 cm
„ II	„	2323,5 „ „ „	549 „	2 „	BaCl_2 „		17,4 „
„ III	„	2215,5 „ „ „	530 „	2 „	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ „		18,0 „

zugesezt wurden.

Der ursprüngliche Wassergehalt der Erde war 14,3 Proz. Diese Erde, welche mit Salzen imprägniert war, die ein ein-, ein zwei- und ein dreiwertiges Kation enthielten, wurden in einem windgeschützten, ungeheizten Raum vom 3. April 1919 bis Januar 1920 sich selbst überlassen.

Im Januar zeigten sich an der Oberfläche der Erde Ausblühungen des betreffenden Salzes und auch an solchen Stellen im Inneren, an denen sich kleine Hohlräume befanden, konnte man Kristalldrüsen wahrnehmen. Jeder der Erdzylinder wurde nun in zehn gleichhohe Schichten zerlegt und der Salzgehalt bestimmt.

Wir sehen, daß in der Tat eine außerordentliche Anreicherung der Salze in der obersten Schicht erfolgt und daß somit unsere Annahme über die Bedeutung des Kapillärphänomens für das Pflanzenwachstum durch den Laboratoriumsversuch eine begründete Stütze erhält¹⁾.

Sieht man sich in der Natur nach weiteren Beispielen und Analoga für dieses Kapillärphänomen um, so ist die Zahl nicht klein: Vor allem wird man an die Ausblühungen denken, welche man beobachtet, wenn Salzlösungen auf porösen Tontellern eintrocknen²⁾. Insbesondere zeigen

¹⁾ Herr Dipl.-Ing. Kraus erzählte mir folgendes Vorkommnis: Ein Verwandter hatte ein Gemüsebeet unsachgemäß mit zu viel Kalisalzen zu Düngzwecken bestreut. Ein Regen wusch die Salze weg; bei einer darauffolgenden längeren Trockenperiode kristallisierten jedoch die Düngsalze wieder in großen Mengen an der Oberfläche aus und schädigten die Kultur. — Prof. Ehrenberg schreibt mir: „Daß in Erde durch Verdunstung die Salze nach oben gezogen und dort unerwünscht konzentriert werden, ist bei Vegetationsversuchen bekannt, sobald man das Begießen nicht von oben, sondern durch die Lüftungseinsätze dauernd von unten vornimmt und stärkere Düngungen verabfolgt werden.“

²⁾ P. Rohland erwähnt (Koll.-Zeitschr. 8, 48, 1911), daß beim Abbinden von Gips mit kuprisulfathaltigem Wasser, das Kuprisulfat an der Oberfläche des Gipses auskristallisiert.

Tabelle I.

NaCl-Gehalt in den verschiedenen Schichten von Erde, die mit NaCl-Lösung getränkt wurde.

Angesetzt: 3. April 1919. Untersucht: 9. Januar 1920. Erde wog 2278,5 g.

Aufgenommen: 665 ccm zweiprozentige NaCl-Lösung enthaltend 13,3 g NaCl.

Höhe der gesamten Erdschicht: 18,5 cm. Untersuchung in zehn Schichten zu je 1,85 cm.

Bestimmung als AgCl (Mohr'sche Methode). N merierung der Schichten von oben nach unten.

Schicht	NaCl-Gehalt in 50 g Erde g	Gesamtgewicht der Schicht g	Gesamt-NaCl- Gehalt d. Schicht g	Prozent-Gehalt der in den einzelnen Schichten vorhandenen NaCl-Mengen gegenüber dem Mittelwert von NaCl bei ange- nommener gleichmäßiger Verteilung (1,1996 g NaCl als 100 ang.) Proz.
1	1,5163	218,2	6,6172	(+) 551,3
2	0,4770	226,3	2,1589	(+) 179,9
3	0,2761	231,8	1,2802	(+) 166,6
4	0,1775	218,0	0,7740	(-) 64,48
5	0,1041	181,1	0,3769	(-) 31,40
6	0,0637	195,7	0,2494	(-) 20,78
7	0,0574	199,0	0,2284	(-) 19,03
8	0,0324	183,5	0,1189	(-) 9,91
9	0,0311	177,0	0,1099	(-) 9,16
10	0,0285	156,8	0,0894	(-) 7,28
12,0032 g NaCl				

Differenz zwischen eingebrachtem NaCl 13,3 — 12,0032 = 1,2968 g.

Tabelle II.

BaCl₂-Gehalt in den verschiedenen Schichten von Erde, die mit BaCl₂-Lösung getränkt wurde.

Angesetzt: 3. April 1919. Untersucht: 20. Januar 1920. Erde wog 2323,5 g.

Aufgenommen: 549 ccm zweiprozentige BaCl₂-Lösung
enthaltend 10,98 g BaCl₂, 2 H₂O = 9,361 g BaCl₂ wasserfrei.

Höhe der gesamten Erdschicht: 17,4 cm. Untersuchung in zehn Schichten zu je 1,74 cm.

Bestimmung als AgCl (Mohr'sche Methode).

Schicht	BaCl ₂ -Gehalt in 50 g Erde g	Gesamtgewicht der Schicht g	Gesamt-BaCl ₂ - Gehalt d. Schicht g	Prozent-Gehalt d. in d. einz. n. Schicht, vorhanden BaCl ₂ - Mengen gegen den Mittelwert von BaCl ₂ bei angenommener gleichmäßiger Verteilung 0,9988 g BaCl ₂ als 100 gerechnet). Proz
1	0,9588	223,1	4,2780	(+) 430,0
2	0,5570	230,7	2,5700	(+) 258,3
3	0,3575	210,4	1,5014	(+) 181,3
4	0,1737	212,5	0,7382	(-) 74,21
5	0,0624	213,5	0,2664	(-) 26,78
6	0,0364	196,0	0,1427	(-) 14,34
7	0,0292	186,3	0,1088	(-) 10,94
8	0,0318	214,7	0,1766	(-) 13,73
9	0,0260	136,0	0,0707	(-) 7,11
10	0,0291	227,2	0,1322	(-) 13,29
9,9480 g				

Differenz 10,980 — 9,948 = 1,032 g BaCl₂.

Ammonsalze dies sehr schön. Im Großen beobachten wir diese Ausblühungen an Mauerwerk, und es ist kein großer Gedankenschritt, auch die geologischen Ausblühungen³⁾, die

³⁾ Herr Dr. Paul Vageler, dem ich Versuchsstücke zeigte und die Erscheinung schilderte, machte mich auf folgende Werke aufmerksam, in denen sich Angaben über Bewegung der Salze im Boden finden sollen. (Glinka, die Typen der Bodenbildung [Verlag von Gebr. Bornträger, Berlin]; Hilgard, Soils [Mac Millan & Co., London] und in den Internat. Mitteilungen für Bodenkunde.) Da es mir nicht gelang, die beiden

Entstehung von Kristalldrüsen, ja sogar von Erzgängen auf ähnliche Kapillarerscheinungen zurückzuführen⁴⁾.

letzteren Werke einzusehen, so ist es mir nicht möglich festzustellen, ob und was darüber bekannt ist. In dem Werk von Glinka (S. 184 u. ff.) finden sich in der Tat eine Reihe von Bodenbeschreibungen und Profilanalysen, insbesondere russischer Forscher, die, soweit einfache Verhältnisse vorliegen, als Stütze meiner Darlegungen betrachtet werden können.

⁴⁾ Wertvolle Anregungen und Hinweise bei Liesegang, Geologische Diffusionen S. 66 u. ff.

Tabelle III.

Erde, die mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ getränkt wurde.

Angesetzt: 3. April 1919. Untersucht: 25. Januar 1920. Erde wog 2215,5 g.

Aufgenommen: 530 ccm zweiprozentige $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungenthaltend 10,6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 18, \text{H}_2\text{O} (4,582 \text{ g } \text{SO}_4) = 5,444 \text{ g } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wasserfrei (4,582 g SO_4).

Höhe der gesamten Erdschicht: 18,0 cm. Untersuchung in zehn Schichten zu je 1,8 cm.

Bestimmung des SO_4 als BaSO_4 .Im wässerigen Auszug kein Al nachweisbar, wohl aber SO_4 , Ca, wenig Mg.

Schicht	SO_4 -Gehalt in 50 g Erde	Gesamtgewicht der Schicht	Gesamt SO_4 - Gehalt d. Schicht	Prozent-Gehalt d. in d. einzeln. Schicht vorhandenen, löslichen SO_4 -Mengen zu Mittelwert von löslichen SO_4 bei angenom- mener gleichmäß. Verteilung (0,24633 g SO_4 als 100 angesetzt.)
	g	g	g	Proz.
1	0,2542	217,2	1,1040	(+) 450,60
2	0,0591	156,3	0,1847	(-) 75,39
3	0,0576	170,2	0,1961	(-) 80,04
4	0,0510	204,8	0,2090	(-) 85,31
5	0,0509	190,1	0,1934	(-) 78,94
6	0,0382	188,6	0,1424	(-) 58,12
7	0,0274	176,0	0,0963	(-) 39,31
8	0,0300	186,1	0,1116	(-) 45,55
9	0,0248	204,0	0,1012	(-) 41,31
10	0,0270	206,3	0,1113	(-) 45,43
			2,4500 g	

Differenz $4,582 - 2,4500 = 2,1320 \text{ g}$.

Bemerkung: Es muß ein Austausch zwischen eingebrachtem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und vorhandenen Ca und Mg-Salzen stattgefunden haben. Die etwas größere Gleichmäßigkeit in der Verteilung ist auf das schwerlösliche und daher an Ort und Stelle der Bildung fixierte, für die Wanderung an die Oberfläche nicht in Betracht kommende CaSO_4 zurückzuführen.

Die große Differenz zwischen eingebrachtem SO_4 und gefundenem SO_4 erklärt sich durch die Schwerlöslichkeit des CaSO_4 .

In der Bodenkunde scheint es als bekannte Tatsache zu gelten, daß Salze durch kapillaren Aufstieg in Wasser gelöst nach oben steigen, wo sie sich durch Verdunstung anreichern können. So weit ich in der wenigen mir zugänglichen Literatur finden kann, scheint man sich hier mit dieser qualitativen Erklärung zu begnügen, zumal die Grenzfälle hier seltener und weniger in die Augen springend sind. Bei Grenzfällen aber wirft sich uns die Frage auf: Wieso wandern die Salze auch dann nach oben, wenn die Lösung gesättigt ist, wieso findet ein kapillarer Aufstieg statt, wenn von unten keine Flüssigkeit nachdrängt? Ich werde darauf noch zurückkommen.

Immerhin möchte ich einige Beispiele aus der Bodenkunde anführen, um die weittragende Bedeutung des Phänomens zu illustrieren:

H. Puchner⁵⁾ schreibt:

„Beim Aufsteigen des Wassers trachten alle Salze nach der Bodenoberfläche hin; die einen „klettern“ rascher, die andern langsamer, und auf diese Weise geht eine Sonderung der Salze in den einzelnen Bodenschichten vor sich. In den untersten Schichten, in denen das Aufsteigen

des Wassers am längsten und am wirksamsten stattfindet, sind fast gar keine Salze mehr vorhanden.“

Herr R. E. Liesegang machte mich auf die Auswitterungen des Salpeters in Chile aufmerksam und in dem trefflichen Werk von P. Ehrenberg⁶⁾, in dem der Leser zahlreiche Anregungen findet, nach denen sich das Kapillarphänomen weiter verfolgen läßt, finde ich Hinweise auf die Salzauswitterungen in Kalifornien, die von Hilgard untersucht wurden, sowie auf die Salzausblühungen im indischen „Reh“, die von Hill analysiert sind. — Eine eingehende Beschreibung von „Salzböden“ findet sich auch bei Glinka (loc. cit.).

Ein besonders reizvolles Problem von dem geschilderten Gesichtspunkt aus bilden die Laterite, jene besonders in Afrika und Australien verbreiteten Bodenbildungen, die charakterisiert sind durch eine rote Eisenkruste, unter der eine Zone von Konkretionen liegt, welche wieder eine an Alkalien und Erdalkalien, sowie Kieselsäure ausgelaugte Zone überlagert; diese letztere liegt dem unzersetzten Gestein auf. Soweit ich eben-

⁵⁾ H. Puchner, Koll.-Zeitschr. 17, 122.

⁶⁾ P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide (Dresden 1918).

falls dem Werk von P. Ehrenberg entnehme, ist anzunehmen, daß die das unersetzte Gestein überlagernde „Bleicherde“ ausgelaugt wird; Alkalien, Kieselsäure, Eisenverbindungen gelangen durch kapillaren Aufstieg nach oben und bilden hier eine Kruste, welche charakteristisch für die Lateritzonen ist.

Lassen wir unsere Phantasie weiter spielen, so dürfen wir uns wohl fragen, ob nicht auch die Gebilde der Pflanzenwelt in ihrer Entstehung ursächlich bedingt sind durch Verdunstung an der Oberfläche eines kapillaren Mediums. Aus dem kapillaren Stengel, dem Stamm, entwickeln sich unter dem Einfluß der äußeren Verdunstung und unter dem Zufluß gelöster Stoffe aus dem kapillaren Körper Blätter, Blüten, Früchte. — Nichts anderes soll dies sein, als eine Arbeitshypothese, deren Richtigkeit oder Irrtum spätere Forschungen erweisen mögen.

Bis hierher habe ich mich auf die reine Beschreibung des Phänomens beschränkt und habe einige Beispiele aus der Natur angeführt. Sucht man der Ursache nachzugehen, so stößt man auf mannigfache Schwierigkeiten: Es ist klar, daß durch die Verdunstung an der Oberfläche einer porösen Masse eine Salzlösung sich an der Oberfläche konzentrieren wird, und sich von außen nach innen ein Konzentrationsgefälle herausbilden muß, ähnlich wie wir es oft bei den Goppelsroeder'schen Versuchen an Filtrierpapier beobachten. Damit ist jedoch noch nicht erklärt, warum ein Salz, wie in den ersten beschriebenen Versuchen, restlos in die Oberflächenschicht wandert. Ein überzeugender Beweis gegen die Erklärung einer Anreicherung lediglich durch Diffusion und Verdunstung ist folgender: Tränkt man eine poröse Masse mit einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat, so sollte man erwarten, daß sich nach dem Trocknen auch im Innern CuSO_4 findet;

denn ein Konzentrationsgefälle kann sich nun nicht mehr herausbilden. Der Versuch zeigt jedoch, daß die Erscheinung, wie bei verdünnten Lösungen verläuft; auch hier erfolgt eine fast restlose Aufspeicherung des Kupfers in der äußersten Schicht.

Nimmt man ein Gefüge mit Ultrakapillaren wie Leim, so ist ein Auswandern nicht festzustellen. Mischt man Leim mit einer Silbernitratlösung und läßt eintrocknen, so findet man in den Außenschichten keinen andern Silbergehalt wie im Innern.

Am nächstliegenden zur Erklärung des Kapillarphänomens scheint es mir noch an „Keimwirkungen“ zu denken, an das Wachsen größerer schwerlöslicher Partikel auf Kosten von kleineren, größerer Kristalle auf Kosten von kleineren, Eiskrusten auf gequollener Gelatine, wie von R. E. Liesegang⁷⁾ beschrieben und Eischichten bei gefrorenen organisierten Gebilden (Muskeln, Samen). Zugunsten dieser Annahme spricht auch der oben geschilderte Versuch, wonach sich in Silbernitrat-Leim das Silber nicht in der Außenschicht anreichert (weil sich keine Kristalle ausbilden) und kolloide Lösungen in damit imprägnierten porösen Körpern das Kapillarphänomen nicht zeigen, ja sein Auftreten bei Kristalloiden hindern.

Ein weiteres Moment dürfte die Verminderung der Dampfspannung an der kapillaren Oberfläche sein⁸⁾ und der Zug, welcher von dem kapillaren Flüssigkeitsfaden auf die Flüssigkeit im Innern ausgeübt wird⁹⁾.

Mit der Aufklärung des Phänomens ist zurzeit Dipl.-Ing. Kraus beschäftigt.

⁷⁾ R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 10, 227 (1912).

⁸⁾ Vgl. Freundlich, Kapillarchemie.

⁹⁾ Vgl. das Auftreten von Luftbläschen bei der Entwässerung eines Kieselsäuregels (vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl.).

Quellungserscheinungen an der Fasertonerde.

Von Heinz v. Zehmen.

(Eingegangen am 19. August 1920.)

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Forstakademie und Forstl. Versuchs-Anstalt zu Tharandt.)

Die nachstehenden Beobachtungen wurden gemacht gelegentlich einer auf Veranlassung von H. Wislicenus ausgeführten Arbeit: „Ueber die Fasertonerde und ihre Anwendung zur quantitativen Kolloidadsorptionsanalyse“, worüber gemeinsame Mitteilungen demnächst folgen sollen. Es wurden dabei eigentümliche Beobachtungen

über Quellung und Adsorption der Fasertonerde gemacht.

Die von E. Merck in Darmstadt nach H. Wislicenus¹⁾ „präparativ“ hergestellte, wie auch die „freigewachsene“ bei der Herstellung

¹⁾ H. Wislicenus, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 805 (1914); Collegium 1907, 59.

geglühte, also ins Aluminiumoxyd übergeführte und von metallischem Hg befreite „Fasertonerde“ erwies sich als ein reversibles Gel. Sie weist, wie andere anorganische Gele, und in weit höherem Grade als die bisher, insbesondere von van Bemmelen²⁾ am Kieselsäure- und Zirkonsäuregel studierten, die bekannten Verhältnisse bei der Wässerung und Entwässerung auf.

So verlief die Entwässerung zwischen 100 und 200° C stufenweise, indem stets einer bestimmten Temperatur (bis zur Gewichtskonstanz auf dieser Temperatur gehalten) ein bestimmter W.-Gehalt entsprach, und die Hauptmenge des in der lufttrockenen Fasertonerde enthaltenen W. — bei dem Merck'schen Präparat 6,5 Proz. — bei 100°, und die letzten geringeren Mengen erst bei höheren Temperaturen weggingen (weitere 3 Proz. bei 150° und 2 — 3 Proz. bei 200°). Ueber 200° trat keine merkliche Gewichtsabnahme mehr ein. Der gesamte W.-Gehalt kann daher wohl (vgl. van Bemmelen, loc. cit.) als Adsorptionswasser und die geglühte Fasertonerde als hydroxydfreies Al_2O_3 betrachtet werden. Beim Offenstehen im Zimmer nahm sie fast das gesamte W. — bis auf ca. 1 Proz. (Hysteresis) — wieder auf, die Hauptmenge, ca. 10. Proz., wiederum rasch in 1 Tage, das übrige nur langsam während 5–6 Tagen, bis sie wieder konstantes, dem W.-Gehalt der ursprünglich lufttrocknen Fasertonerde entsprechendes Gewicht hatte. Die maximale W.-Adsorption ging bis zu einem W.-Gehalt von 60 Proz., welcher Zustand im wasserdampfgesättigten Raum erst nach vielen Wochen erreicht wurde.

Bei dieser langsamen W.-Aufnahme trat nun offenbar Quellung mit Volum-Vergrößerung und Dispersitätserhöhung ein, welche letztere die eigentümliche Erscheinung zur Folge hatte, daß die Adsorptionsfähigkeit für Kongorot gleicher Gewichtsmengen wasserfreier und wasserhaltiger, gequollener Fasertonerde bei der „präparativen“ verhältnismäßig nur sehr wenig verschieden, bei der „freigewachsenen“ sogar praktisch gleich war.

Dies ergab sich aus den folgenden Versuchsergebnissen.

Die Volum-Vergrößerung war gering, aber deutlich erkennbar. 1,97 g bei 200° getrocknete Fasertonerde hatte z. B. ein Volum von 5,60 ccm, nach dreitägigem Quellen im wasserdampfgesättigten Raum wog die Probe 3,12 g und nahm jetzt 6,30 ccm ein.

Es wurde die Adsorptionsfähigkeit von 1,000 g wasserfreier, 1,000 g lufttrockener und 1,000 g

im wasserdampfgesättigten Raum gewässerter „präparativer“ Fasertonerde für reines, 100 prozentiges Kongorot-Na-Salz (durch Umfällen und Dialyse gereinigt) bestimmt. (Siehe Versuche I–IV.)

Zunächst sollte man denken, daß z. B. bei Versuch I, wenn 1,000 g geglühter Fasertonerde 59,9 mg Kongorot adsorbieren (aus 150 ccm $\frac{n}{1000}$ wässriger Lösung nach dem Schüttelverfahren = „Kongozahl“), daß dann 1,000 g lufttrockene, 13 Proz. W., also nur 0,87 g trockene Fasertonerde enthaltende, nur um 13 Proz. von 59,9 weniger adsorbiert, also nur 52,1 mg.

Sie adsorbierte aber 57,1 mg!

Dasselbe zeigte sich in noch auffälligerem Maße bei der im wasserdampferfüllten Raum gewässerten Fasertonerde, in der noch weitere 27,8 Proz. W. enthalten waren, also im Ganzen 13 + 27,8 = 40,8 Proz. Rechnerisch müsste 1,000 g dieser gewässerten, das nur 0,592 g wasserfreiem Al_2O_3 entsprach, nur 35,4 mg Kongo adsorbieren.

Es wurden aber 52,9 mg adsorbiert! Also zwar etwas weniger als durch die wasserfreie, aber diese Differenz stand in keinem Verhältnis zu dem beträchtlichen Unterschied im W.-Gehalt.

Gleiches ergaben Versuche II und III.

Eine nicht ganz ausgeschlossene, aber an sich nicht wahrscheinliche etwaige langsame Hydroxydbildung bei dem langsamen Quellen infolge der im Vergleich zu gewöhnlichem Aluminiumoxyd größeren Reaktionsfähigkeit der großoberflächigen Fasertonerde und stärkere Adsorptionsfähigkeit des gebildeten Hydroxyds lag offenbar nicht vor, denn auch stark gewässerte Fasertonerde erlangte nach Trocknen bei 200° das Gewicht der trocknen rasch völlig wieder; chemisch gebundenes W. hätte wohl erst bei höherer Temperatur weggehen müssen (wie oben bereits erwähnt) und hätte doch wohl nicht so schnell wieder von dem Al_2O_3 chemisch gebunden werden können.

Die folgenden Versuche IV bis VI wurden mit „freigewachsener“, durch Ausstreuen des aktivierten Aluminiumgrießes, in großen, lockeren Fasern gewachsener Fasertonerde ausgeführt. Sie war noch quellungsfähiger, so daß bei ihr ein Unterschied im Adsorptionsvermögen auch bei beträchtlichen Differenzen im W.-Gehalt zunächst überhaupt nicht zu bemerken war (Versuch IV und V). Erst im Versuch VI, bei einer Zunahme im Gesamt-W.-Gehalt von 55 Proz. zeigte sich eine, aber verhältnismäßig ganz unbedeutende Verringerung der Adsorp-

²⁾ G. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 466; 49, 125.

		Gesamt-H ₂ O in 1,000 g (durch schwach. Glühen bestimmt) Proz.	also Al ₂ O ₃ - Gehalt in g	Von 1,000 g adsorbierte mg Kongo	
				berechnet	gefunden
Versuch I	geglüht	0	1,000	—	59
	lufttrocken	13	0,870	52,1	57,1
	gewässert	40,8	0,592	35,4	52,9
Versuch II	lufttrocken	13	0,870	—	52,9
	gewässert	30	0,700	42,5	50,2
Versuch III	lufttrocken	13	0,870	—	47,2
	gewässert	71	0,300	21,1	44,4

Bei Versuch III war direkt mit wenig H₂O verrührt und einige Stunden zum Quellenlassen stehen gelassen worden.

		Gesamt-H ₂ O in 1,000 g Proz.	entspricht g Al ₂ O ₃	Von 1,000 g adsorbierte mg Kongo	
				berechnet	gefunden
Versuch IV	Bei 100° getrocknet	15,7	0,843	—	61,6
	lufttrocken	37,1	0,629	45,9	61,6
	gewässert	45,1	0,549	40,1	61,6
Versuch V	lufttrocken	37,1	0,629	—	67,2
	gewässert	54,3	0,457	48,8	66,9
Versuch VI	geglüht	0	1,000	—	69,0
	lufttrocken	37,1	0,629	43,4	67,2
	gewässert	54,7	0,453	31,2	67,4

tionskraft (1,6 mg Kongo-Unterschied ist nur 2,3 Proz. des Adsorptionswertes bei 55 Proz. Unterschied im W.-Gehalt).

Offenbar also wird das Weniger an Al₂O₃-Gehalt der feuchten Fasertonerde durch eine Dispersitätserhöhung (Vergrößerung der wirkamen inneren Oberfläche) annähernd ausgeglichen.

Diese meine Beobachtungen seien zunächst nur in dieser kurzen Notiz angegeben, sie sollen möglichst noch weiter geklärt und, wenn möglich, auch an anderen Gelen festgestellt und studiert werden.

Ihre zu allererst sich darbietende Bedeutung für die Adsorptionsanalyse mit der Fasertonerde liegt darin, daß diese nicht, wie bisher üblich, kurz vor Gebrauch nochmals geglüht werden braucht, sondern, wenn bei der Herstellung ein für allemal durch Glühen ins Oxyd übergeführt,

dann stets lufttrocken benutzt werden kann, zumal ja überhaupt stets ein genügender Ueberschuß an Adsorbens in Anwendung kommt.

Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß eine solche Adsorptionsfähigkeitssteigerung durch Dispersitätserhöhung des Adsorbens bei Quellung zu berücksichtigen ist bei den von W. Moeller³⁾ erörterten Fragen. Denn obige Erscheinung muß bei sehr langer Adsorptionsdauer die Erreichung eines Endzustandes erschweren oder praktisch unmöglich machen, da das Adsorbens in Berührung mit der Lösung ständig seine innere Oberfläche vergrößert, soweit man nicht die Adsorptionsdauer so beträchtlich lang ausdehnt, bis das Quellungsmaximum erreicht ist. Bei einer Adsorptionsdauer von nur wenigen Minuten ist die Quellung noch nicht bemerkbar.

³⁾ W. Moeller, Collegium 12, 116, letzter Absatz.

Ueber ein neues Nephelometer¹⁾ und die Prinzipien nephelometrischer Messungen.

Von Hans Kleinmann (Berlin).

(Eingegangen am 24. Juli 1920.)

A. Einleitung.

Analytische Studien über die Bestimmung äußerst kleiner Substanzmengen²⁾ hatten den Verfasser dazu geführt, sich der Messung von Trübungen, die die untersuchten Substanzen mit bestimmten Reagentien lieferten, zur Ermittlung ihrer Konzentration zu bedienen.

Dieses Verfahren (Nephelometrie), aus einer Trübung durch Vergleich mit einer Trübung bekannter Konzentration — analog der Färbung bei der Kolorimetrie — die gesuchte Konzentration der trübenden Substanz zu ermitteln, ist schon lange bekannt und verschiedentlich in der Literatur beschrieben. Jedoch weichen die Angaben der verschiedenen Autoren über das Verhältnis, das zwischen der Trübung einer kolloiden Lösung resp. einer Suspension und der trübenden Substanz besteht, ebenso wie die Angaben über die Empfindlichkeit der Methodik völlig voneinander ab, je nach der Apparatur, die die verschiedenen Untersucher verwandten.

Nach dem Vorgehen Mulder's³⁾ und Stas'⁴⁾, die über rohe Schätzungen nicht hinauskamen und der Anregung Tswett's⁵⁾, sich nicht des direkt durch die trübe Lösung fallenden Lichtes sondern des senkrecht zum Lichtkegel beobachteten Beugungslichtes zu bedienen, waren Richards⁶⁾ und Wells⁷⁾ die ersten, die eine größere Reihe quantitativer Untersuchungen ausführten. Diese Autoren bezeichneten einen Fehler von 5 Proz. als maximalen der Methodik und stellten innerhalb dieser Fehlergrenze eine direkte Proportionalität zwischen Trübung und Konzentration fest. Doch zeigen ihre Arbeiten, wie groß die Schwierigkeit und Unsicherheit der Messung

und wie bedeutend die möglichen Untersuchungsfehler noch waren. Später wurde das Verfahren der Nephelometrie vorzüglich von Amerikanern ausgebaut. Sowohl Bloor⁸⁾ wie auch Kober⁹⁾ konstruierten Instrumente, die durch einfache Veränderung aus einem Dubosq-Kolorimeter ein Nephelometer herzustellen gestatteten. Bei allen ihren Untersuchungen glaubten sie zeigen zu können, daß eine Proportionalität zwischen Trübung und Konzentration nicht bestände. Auch bei naheliegendem Konzentrationsverhältnis der untersuchten zur Standard-Lösung wollten sie Abweichungen vom Prinzip der Proportionalität festgestellt haben, die zum Aufstellen einer komplizierten mathematischen Funktion führten, gemäß der die Konzentration nach der Messung erst rechnerisch oder graphisch ermittelt werden mußte¹⁰⁾. Diese Befunde stimmten nun nicht mit den theoretischen Ueberlegungen überein, wie sie von Rayleigh über die Intensität des Beugungslichtes eines Tyndallstreifens entwickelt worden waren. Nach diesem ist die Intensität des Beugungslichtes

$$J = \frac{c \cdot v}{y^2 \cdot s} k$$

in welcher Formel J die Lichtintensität, c die Konzentration, v das Volumen der einzelnen Teilchen, s ihr spezifisches Gewicht, y die Wellenlänge des Lichtes und k eine Konstante bedeuten.

Da nun beim Vergleich zweier Trübungen, vorausgesetzt daß die Teilchengröße die gleiche, sich v, k, y und s gegeneinander heben, so folgt

$$J:J_1 = c:c_1$$

oder in Worten: Gleiche Teilchengröße vorausgesetzt, besteht zwischen zwei trüben Lösungen direkte Proportionalität zwischen Trübung und Konzentration.

Es war jedoch natürlich möglich, daß Fehlerquellen bei der praktischen Messung Abweichungen von diesem Gesetz bedingen.

⁸⁾ W. R. Bloor, Journ. of Biolog. Chem. **31**, 145 (1915) bzw. Demonstration Amer. Chem. Soc. (Boston), Dezember 1914.

⁹⁾ P. A. Kober, Journ. of Biolog. Chem. **13**, 485 (1912/13).

¹⁰⁾ Vgl. auch E. B. Meigs, Journ. of Biolog. Chem. **36**, 335 (1918).

¹⁾ Das Instrument wird von der Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin S 42, Prinzessinnenstraße 16, hergestellt.

²⁾ H. Kleinmann, Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure I—V (Biochem. Zeitschr. **99**, Heft I—6, 1919).

³⁾ Mulder, Die Silberprobiermethode 23; Trans. Grimm (Leipzig 1859).

⁴⁾ Stas, Oeuvres **1**, 155 (1894).

⁵⁾ Tswett, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 4, 450.

⁶⁾ Th. W. Richards, Amer. Chem. Journ. **35**, 510 (1906); Th. W. Richards und R. C. Wells, Amer. chem. Journ. **31**, 235 (1904).

⁷⁾ Wells, Amer. chem. Journ. **35**, 510 (1906).

Ich ließ mir daher zur Prüfung dieser Frage von einer Hamburger Firma ein zum Nephelometer umgewandeltes Dubosq herstellen, das den von den Amerikanern benutzten völlig entsprach. Mit diesem konnte ich in einer Reihe von Untersuchungen feststellen, was schon vorher durch die Angaben der Autoren über die Schwankungen der symmetrischen Apparat-hälften gegeneinander, beim Vergleich gleich starker Trübungen, wahrscheinlich gewesen war, daß die Fehlerquellen dieses Instrumenttypes so bedeutend sind, daß sich keineswegs aus diesen Messungen theoretische Ableitungen ermöglichen lassen. Eine genaue Kritik des umgewandelten Dubosq wie auch eine genaue Darstellung der Entwicklung der Nephelometrie habe ich an anderer Stelle gegeben¹¹⁾.

Hier sei nur die Tatsache berichtet, daß der Gedanke, die Hauptfehler aller bisherigen Instrumente, ihre geringe Lichtempfindlichkeit und den hieraus sich ergebenden Mangel einer Beleuchtung mit auch nur annähernd parallelem Lichte auszuschalten, die Konstruktion eines neuen Instrumentes unbedingt notwendig machte.

Ein schon bestehendes theoretisch sehr gutes Instrument von Mecklenburg und Valentiner¹²⁾ konnte nicht Verwendung finden, da seine außerordentlich diffizile Handhabung sowie die lange Dauer der prinzipiell einwandfreien Messung es für analytische Zwecke nicht geeignet erscheinen ließ.

Der Gedanke hingegen, die Vorzüge des vortrefflichen kleinen Kolorimeters (Chromophotometer) von Plesch (D. R. G. M. 301324, Schmidt & Haensch, Berlin) der Nephelometrie nutzbar zu machen, und sich der feinen Optik sowie der durch die Lichtempfindlichkeit im Verein mit seinen kleinen Dimensionen bedingten Annäherung an eine senkrechte parallele Beleuchtung zu bedienen, führte zu ausgezeichneten Resultaten.

Es gelang im Verein mit der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, einen Apparat zu konstruieren, der die unvermeidlichen Fehler der Messung so klein zu gestalten ermöglichte, daß sie unterhalb der Fehlergrenze photometrischer Methodik, also unter ca. 0,5 Proz. zu liegen kamen.

¹¹⁾ H. Kleinmann, Ueber Bestimmung des Phosphors, IV. Allgemeine Prinzipien der Nephelometrie und Konstruktion eines neuen Nephelometers. (Bioch. Zeitschr. 99, 115 1919).

¹²⁾ W. Mecklenburg und S. Valentiner, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 34, 209—229 (1919). Vgl. auch W. Mecklenburg, Koll. Zeitschr. 15, Heft 4; 16, Heft 4.

Dieser Apparat ermöglichte daher nicht nur das Gesetz der Proportionalität zu bestätigen, sondern machte es durch Handlichkeit und Einfachheit sowie durch die große Exaktheit der Messung erst möglich, die Nephelometrie als analytische Methodik der Kolorimetrie völlig ebenbürtig zur Seite zu stellen. Wie weiterhin noch über den Rahmen analytischer Forschung hinaus das neue Nephelometer ganz allgemein zur Erforschung kolloider Zustandsänderung zu gebrauchen ist, wird weiter unten besprochen werden. Zuvor sei die Beschreibung der Konstruktion und Handhabung des Apparates vorangeschickt.

B. Beschreibung des neuen Instrumentes.

I. Seine Konstruktion.

Das Prinzip des Instrumentes beruht darauf, in zwei nebeneinander befindlichen trüben Medien Tyndallkegel zu erzeugen, deren Höhe variierbar ist und deren senkrecht zur Beleuchtungsrichtung gemessene Lichtstärke durch eine Optik verglichen werden kann. Es unterscheidet sich also von den üblichen Instrumenten zu kolorimetrischen Messungen nur darin, daß das zur Beobachtung gelangende Licht nicht durchfallendes Licht, sondern Beugungslicht ist. Daher ermöglicht sich die Anwendung des kolorimetrischen Prinzipes die Lichtintensität in proportionaler Weise durch Aenderung der „Schichthöhe“ — hier der Höhe des Tyndallkegels — zu variieren. Es verhalten sich also — das Gesetz der Proportionalität vorausgesetzt — die Konzentrationen zweier trüber Lösungen analog der Kolorimetrie, umgekehrt wie die Höhen ihrer Tyndallkegel, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß bei einer Trübung durch Vermehrung der beugenden Teilchen die Helligkeit des Tyndalllichtes mit der Konzentration wächst, während bei der Kolorimetrie die Helligkeit mit der Konzentration abnimmt. Von den bisher nach dem gleichen Prinzip konstruierten Nephelometern (dem umgewandelten Dubosq) unterscheidet sich das neue Instrument vorzüglich durch Vermeidung der oben angeführten prinzipiellen Mängel sowie durch Vermeidung technischer Fehler deren Kritik ich ebenfalls an anderer Stelle gegeben habe¹³⁾.

Das Äußere des Instrumentes ist wiedergegeben in nebenstehenden Abbildungen, von denen Fig. 1 den Apparat in Vorder-, Fig. 2 in Rückansicht zeigt.

¹³⁾ H. Kleinmann, loc. cit.

Abbildung 2 zeigt die beiden Reagensgläschen a und a_1 , die dazu bestimmt sind, die untersuchte und die Vergleichslösung aufzunehmen. Dieselben haben ein Fassungsvermögen von je ca. 12 ccm, sind aus tadellosem, schlierenfreiem Glase hergestellt und tragen zur Bezeichnung der völlig einwandfreien, dem Lichte zugekehrten Vorderseite, auf der dem Lichte abgekehrten Rückseite einen Pfeil. Des

Zu diesem Zwecke geht das Beugungslicht zuerst durch zwei massive Glaszylinder c und c_1 . Dieselben sind, um vollständig symmetrische Lichtverhältnisse zu schaffen, völlig gleich und hintereinander aus demselben Stück der Glasmasse geschnitten. Sie sind bis auf ihre Grund- und Deckfläche mattiert und ausschraubbar am Stativ montiert, so daß sie leicht herausgenommen und gereinigt werden können.

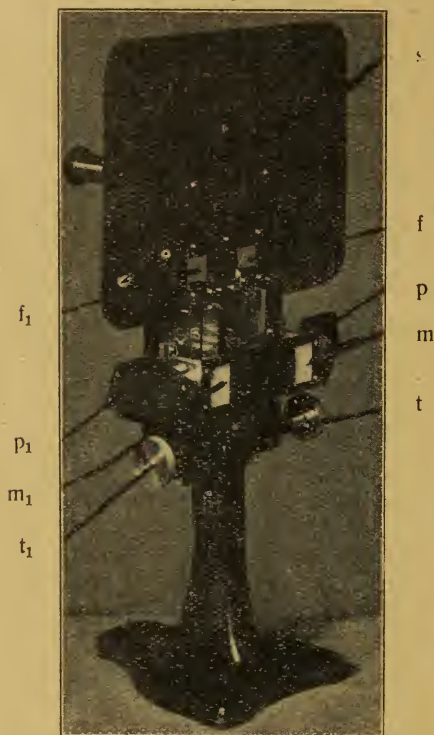


Fig. 1

weiteren tragen sie an ihrem oberen Ende einen Markierungsstrich, der angibt, wie weit sie mit Flüssigkeit gefüllt werden sollen. Die Gläschen werden von den federnden Metallhülsen b und b_1 getragen, in denen sie leicht auf und nieder bewegt werden können. Diese Hülsen wiederum laufen in einer fest am Stativ montierten Schiene, so daß sie und mit ihnen die Gläschen leicht in den ganzen Apparat eingefügt oder entfernt werden können. Werden die Gefäßträger in die Schiene eingeführt, so erhalten sie durch dieselbe eine bestimmte, fest fixierte Stellung.

Diese Gläschen werden nun von der Vorderseite des Apparates her durch eine künstliche Lichtquelle beleuchtet und die entstehenden Tyndallkegel senkrecht zur Beleuchtungsrichtung beobachtet.

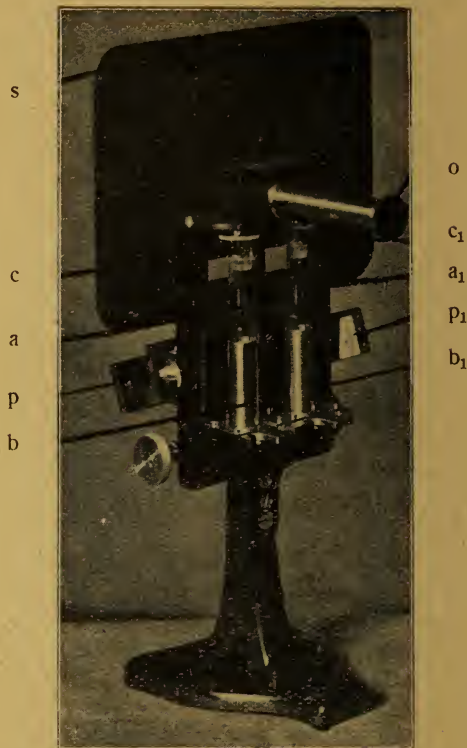


Fig. 2

Um den Fehler, der durch die Beobachtung der Oberfläche entstehen würde, zu vermeiden, tauchen sie in die untersuchte Flüssigkeit ein, was durch Emporziehen der Gläschen aus ihren Hüllen leicht bewerkstelligt werden kann. Das Licht, das die massiven Glaszylinder durchsetzt hat, wird nun in völlig symmetrischer Weise in ein Gesichtsfeld gebracht, das durch das Okular O beobachtet werden kann. Ursprünglich verwandte ich bei dem von mir benutzten Modell zum Vergleich der beiden Lichtquellen einen Lummer-Brodhun'schen Würfel, in dem die beiden Lichtquellen in Gestalt der bekannten konzentrischen Ellipsen verglichen werden konnten. Hier wurden die verschiedenen langen Wege der Lichtstrahlen durch Zwischenschaltung von Glaszylindern auf völlig gleich-

mäßigen, durch die Optik bedingten, Lichtverlust gebracht. In der hier abgebildeten Form benutzt die Firma eine andere Optik, durch die das Gesichtsfeld in Form eines geteilten Kreises erscheint — nach Art der bekannten Polarisationsapparate — in dem jede Kreishälfte einem Tyndallkegel entspricht. Auch in dieser Form ist eine vollständige Symmetrie der Strahlenführung beobachtet.

Die Höhen der dem Lichte ausgesetzten Gefäße und somit die Höhen der Tyndallkegel können nun beliebig durch Aenderung der Höhen der Fenster f und f_1 variiert werden, die das Licht vor Eintritt in die trübe Flüssigkeit passieren muß. Diese Fenster sind ca. 2 cm breit und 4,5 cm hoch. Ihre untere Begrenzung bildet eine bewegliche frontal dekkende Metallplatte, die eine scharfe Schneide trägt, so daß der die Länge der beleuchteten Säule abschneidende Schatten ein äußerst scharfer ist. Die Stellung der Metallplatten kann mit Hilfe von Trieb und Zahnstange beliebig geändert werden und mittelst eines Nonius auf $\frac{1}{10}$ mm genau gemessen werden. Für jeden Tyndallkegel kann die Fensterhöhe unabhängig voneinander durch Bewegung der der Seite entsprechenden Triebsschraube t und t_1 vom vollständigen Verschuß des Fensters bis zur vollen Oeffnung von 4,5 cm Höhe variiert werden.

Die Ablesung der Nonien erfolgt äußerst bequem von der Rückseite — der Beobachtungsseite — des Apparates aus, durch Blick in die Prismen p und p_1 , die von der allgemeinen Beleuchtungsquelle durch die Milchscheiben m und m_1 Licht empfangen und durch seitliche Beweglichkeit eine scharfe Einstellung der Skala ermöglichen.

Die Skala selbst ist in Millimeter geteilt und reicht von 0 (beim Schluß des Fensters) bis 45 (volle Oeffnung). Der Nonius gestattet Ablesung von 0,1 mm. Der Beobachter ist gegen die Lichtquelle durch einen abnehmbaren Schirm „s“ geschützt. Zur Vermeidung von Reflexionen durch die Umgebung werden die Trübungen bei der Messung durch Schließung eines geschwärzten Kästchens geschützt, das in der Abbildung nicht vorhanden, aber, am Apparat fest montiert, leicht auf- und zugeschlagen werden kann.

Zur Beleuchtung des Apparates dient am zweckmäßigsten eine mattierte 100kerzige Osrambirne, die senkrecht in Entfernung von ca. $\frac{3}{4}$ m in gleicher Höhe wie die Fenster vor dem Apparat aufgestellt wird.

Die Einstellung erfolgt auf gleichmäßige Helligkeit des Gesichtsfeldes.

II. Seine Handhabung.

Die Handhabung des Instrumentes ist eine außerordentlich einfache, erfordert aber dabei genaue Beachtung der hier gegebenen Regeln sowie peinlichste Sauberkeit und Subtilität in ihrer Ausführung. Gerade bei den einfachsten Handgriffen können — was hier besonders stark betont werden soll — Ungenauigkeiten oder kleine Unsauberkeiten unterlaufen, die bei der feinen Reaktion der optischen Messung zu deutlichen Ausschlägen führen, für die dann unverdienterweise die Apparatur verantwortlich gemacht wird.

Jede Messung soll damit beginnen, daß die Gefäße in die Metallhülsen hinuntergedrückt werden und mitsamt diesen aus dem Stativ herausgenommen werden. Sodann werden die kompakten Glaszylinder c und c_1 sorgfältig mit einem weichen Leder gereinigt und wenn nötig herausgeschraubt. Auf die Reinigung dieser Zylinder (sowie auch für ihre Intaktheit hinsichtlich von Rissen und Kratzern) ist besonderes Gewicht zu legen, da Unebenheiten und Fremdkörper leicht zur Ausflockung der trübenden Substanz von den Zylindern aus führen können.

Sodann werden die Reagensgläschen sorgfältig von außen mit einem Leder gereinigt. Fingerabdrücke usw. auf der Vorderseite (Vorsicht beim Hochziehen der gefüllten Gläser!) sind sorgfältig zu vermeiden. Die Gläser innen zu reinigen und auszutrocknen empfiehlt sich nur beim Abschluß der gesamten Untersuchung. Denn durch Reinigung mit Bürsten und vor allem Tüchern bleiben leicht Fasern zurück, weshalb ich es stets vorgezogen habe, die Gläser vor ihrer Benutzung mit der zu untersuchenden Lösung auszuspülen.

Sodann werden die Gläschen auch bei Untersuchung verschiedener Lösungen zuerst stets zwecks Einstellung des Apparates gegen die Lichtquelle auf beiden Seiten mit der gleichen getrüben Flüssigkeit bis zur Marke gefüllt. Die Gläschen werden in den Metallhülsen hinuntergedrückt, diese in die Schienen eingeschoben und die Gläschen dann vorsichtig hochgeschoben, bis die Glaszylinder deutlich in die Flüssigkeit eintauchen. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß beim Eintauchen der Zylinder in die Lösung keine Luftblasen unter dieselben geraten oder sich später während der Arbeit bei einer eventuellen Erwärmung der

Lösung unter ihnen festsetzen. Plötzliche unerklärliche Helligkeitsänderungen während der Messung sollen stets Aufmerksamkeit hinsichtlich solcher Luftblasen erwecken.

Da ich mit Hilfe eines Drehtisches und zahlreicher Messungen mich überzeugt habe, daß das Gleichgewicht des Apparates ein vollkommenes ist, wenn nur die Beleuchtung wirklich symmetrisch zur Apparatur erfolgt, so benutze ich dieses Verhalten zur Einstellung des Apparates gegen die Lichtquelle. Das heißt mit anderen Worten: Wenn die Beleuchtung eine symmetrische ist, können die mit gleicher Lösung gefüllten, bei genau gleicher Fensterhöhe gleichhelles Gesichtsfeld gebenden Gläser miteinander vertauscht werden, ohne daß sich die gleichmäßige Helligkeit des Gesichtsfeldes ändern darf.

Nachdem also die Gläser hochgezogen, bis die Zylinder eintauchen, wird die Lampe $\frac{3}{4}$ m von der Frontalfläche des Apparates entfernt in möglichst symmetrische Stellung zum Apparat gebracht und darauf geachtet, daß ihre Höhe der der Fenster entspricht. Sieht man am oberen Ende der trüben Säule einen durch den oberen Fensterrand bedingten Schatten, so muß die Höhe der Lampe variiert werden bis die Säule gleichmäßig beleuchtet und schattenlos ist. Dies gilt in gleicher Weise vom untern vollständig geöffneten Fensterrande. Sodann werden beide Fenster auf gleiche Höhe gestellt, zweckmäßigst vollständig geöffnet; das Gesichtsfeld wird durch Verschiebung des Okulars scharf eingestellt und dann der ganze Apparat hin- und hergerückt, bis das Gesichtsfeld vollständig gleichmäßig erscheint. Nunmehr werden die Gläser niedergedrückt, miteinander vertauscht und wieder hochgezogen. War die Beleuchtung symmetrisch, muß auch jetzt die gleichmäßige Helligkeit des Gesichtsfeldes erhalten sein, ist sie nicht vorhanden, muß der Apparat wieder gestellt, der Umtausch der Gläser vollzogen werden u. s. f., bis ein Tausch der Gläser keine Änderung des Gesichtsfeldes hervorruft. Die Stellung des Apparates und der Lampe kann man sich zweckmäßig durch Kreideumrahmung des Stativfußes auf dem Untersuchungstisch fixieren, doch ist es unbedingt notwendig, vor jeder Messungsreihe die Stellung des Apparates mit gleicher Lösung in beiden Gläsern zu prüfen, da leichte Erschütterungen des Tisches usw. Verschiebungen hervorrufen, die merkbare Fehler ergeben können.

Nunmehr ist der Apparat zur Messung fertig. Die verschiedenen Lösungen werden ein-

gefüllt, eine Seite wird auf eine bestimmte beliebige Höhe gebracht und die andere Seite variiert bis gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes erzielt ist. Die Konzentrationen verhalten sich dann umgekehrt wie die abgelesenen Höhen. Welche Lösung variiert wird, die bekannte oder unbekannte, ist an sich gleichgültig. Zweckmäßig ist es natürlich, immer mit möglichst großer Oeffnung zu arbeiten, zumal wenn die Trübungen schwach sind, da man so die größte Helligkeit erzielt. An und für sich fehlerhaft ist es, die Helligkeit durch stärkere Annäherung der Lampe an den Apparat zu erzielen zu suchen, da dann bei den vorhandenen Größenverhältnissen eine Annäherung an parallele Beleuchtung nicht mehr vorhanden ist. Doch wird man im Ausnahmefalle bei Messung ganz schwacher Trübungen auch die Lampe heranziehen können, sofern man sich nur der Möglichkeit eines ev. Fehlers (der leicht ermittelbar) bewußt ist. Da es an sich nicht zweckmäßig ist, unter eine Oeffnung von 10 mm hinunterzugehen, so bewegen sich die vergleichbaren Lösungskonzentrationen rund in einem Verhältnis von 1:4. Dies ist ein Verhältnis, wie es so groß kaum bei kolorimetrischen Messungen je Verwendung findet.

Obgleich man auch noch bei diesem Verhältnis sehr gute Messungen bekommt, ist es doch im Interesse der Genauigkeit ratsam, die Konzentrationsverhältnisse der untersuchten zur bekannten Lösung einander zu nähern. Je kleiner die Differenz, je kleiner der Beobachtungsfehler.

Die Empfindlichkeit des Apparates gegen Intensitätsänderungen des Lichtes ist äußerst groß. Doch spielen hier neben den objektiven auch subjektive Faktoren eine große Rolle.

Das Auge, das zuerst auch für große Helligkeitsunterschiede recht unempfindlich ist, erlangt bald eine außerordentliche Empfindlichkeit. So wird durch einige Uebung die Genauigkeit der Messung ganz außerordentlich gesteigert.

Es ist unbedingt notwendig, das Auge vor der Messung, die im völlig dunklen Zimmer vorzunehmen ist, sich 5—10 Minuten an die Dunkelheit adaptieren zu lassen und auch während den verschiedenen Messungen das Auge in der Dunkelheit sich ausruhen zu lassen.

Zur Vermeidung der subjektiven Fehler ist es auch unbedingt geboten, jede Messung ca. zehnmal vorzunehmen, sich die einzelnen Ablesungen zu notieren und dann den Durch-

schnitt zu nehmen. Dies ist bei einiger Uebung sehr schnell ausführbar und ermöglicht die Ausschaltung des unvermeidlichen einmaligen subjektiven Beobachtungsfehlers.

Helle reflektierende Gegenstände in der direkten Umgebung (heller Tisch oder helle Decken usw.) sind zu vermeiden. Während der Messung ist das Kästchen auf der Rückseite der beleuchteten Gläser zu schließen.

Selbstverständlich ist, daß die untersuchten Lösungen wirklich homogen getrübt sein müssen. Ausflockende Lösungen sind unbrauchbar.

Ausflockungsvorgänge während der Messungen geben sich durch grobe Ausschläge zu erkennen und sind bei Beobachtung des hellen Tyndallkegels auch leicht direkt feststellbar.

Der Apparat wird, wenn unbenutzt, mit einem Tuch bedeckt und vor Verstaubung geschützt aufbewahrt.

Nach monate- bis jahrelangem unbenutzten Stehenlassen, muß die Optik vor Gebrauch am besten durch die Firma Schmidt & Haensch selbst gereinigt und nachgesehen werden.

C. Ergebnisse beim Arbeiten mit dem neuen Nephelometer.

Zur Feststellung des Verhältnisses der Konzentration zur Trübung wurden mit diesem Instrumente in angegebener Form Messungen von Glykogen-, Silberchlorid-, Lezithintrübungen u. a. ausgeführt, die durch Verdünnung einer Stammlösung hergestellt waren. Bei allen diesen Messungen konnte einwandfrei gezeigt werden, daß bis zu dem mit dem Instrument meßbaren Konzentrationsverhältnis von 1:4 völlige Proportionalität zwischen Trübung und Konzentration besteht. Die Berichte über die Messungsergebnisse wie die graphische Darstellung habe ich an anderer Stelle niedergelegt¹⁴⁾.

Der Fehler der Messung beträgt im Maximum bei anfänglichen Versuchen etwa 1 Proz. Bei einiger Uebung jedoch kann man im allgemeinen mit einem Durchschnittsfehler von 0,5 Proz. rechnen.

Der Apparat selbst ist völlig frei von Gleichgewichtsschwankungen wie sie der Dubosq aufweist.

Seine Handhabung ist, zumal da das Instrument klein und leicht beweglich, die denkbar einfachste.

¹⁴⁾ H. Kleinmann, loc. cit.

Es ist allerdings, wenn man mit Trübungen arbeitet, die man nicht durch Verdünnung hergestellt hat, sondern durch Fällung usw., unbedingt nötig, für gleichen Dispersitätsgrad zu sorgen. Ob eine Reaktion diese Anforderung erfüllt, ist je von Fall zu Fall festzustellen. Bei Arbeiten mit Silberchlorid, das ich systematisch auf den Einfluß sämtlicher Fällungsbedingungen auf den Dispersitätsgrad untersuchte, konnte ich feststellen, daß Silberchlorid an sich schwierig in gleichem Dispersitätsgrad zu erhalten ist. Sehr wichtig ist der Einfluß der Vermischungszeit der Reagentien. Je schneller man sie mischt, desto häufiger erzielt man gleiche Dispersität¹⁵⁾.

Hervorragende Resultate erhielt ich aber bei der Nephelometrie der Phosphorsäure mittelst des Strychnin-Molybdänreagenzes. Die Trübung war praktisch gleichmäßig dispers, ohne weiteres nephelometrierbar und im höchsten Grade empfindlich. Es konnten Mengen bis zu 0,0005 mg P_2O_5 in einem Volumen von 25 ccm Flüssigkeit mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,5 Proz. gemessen werden.

Dies Ergebnis zeigt, in welch hohem Maße Apparatur und Methodik für mikroanalytische Zwecke geeignet sind. Wenn man bedenkt, daß eine große Anzahl von Stoffen nicht in kolorimetrierbare, wohl aber in nephelometrierbare Verbindungen überzuführen sind, so eröffnet sich der Nephelometrie ein Wirkungskreis, der ihr noch eine große Zukunft zu versprechen scheint.

Gerade für die physiologische Chemie, die auf die Analyse kleinster Mengen angewiesen ist, verspricht die Nephelometrie von größter Bedeutung zu werden. Ich erinnere hier nur an die Möglichkeit der Mikrobestimmung von Eiweiß, Kalk, Fettsäuren und unzähligen anderen Substanzen. Andererseits ermöglicht aber auch die Nephelometrie und die Empfindlichkeit des Instrumentes auch Messungen in rein kolloidchemischem Sinne. Kann man doch gemäß der Rayleighschen Formel bei bekannter Konzentration auch das Volumen oder die Zahl der kleinsten Teile der Lichtintensität proportional setzen und so der Messung zugänglich machen.

Auch können ganz allgemein Aenderungen des kolloiden Zustandes durch Aenderung des Dispersitätsgrades und somit der Lichtintensität unter variierenden Bedingungen gemessen und quantitativ verfolgt werden.

¹⁵⁾ H. Kleinmann, loc. cit.

Kolloidchemische Grundlagen der Fermentkinetik.

Von A. Fodor.

(Eingegangen am 2. August 1920.)

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle.)

Die Gesetze der chemischen Kinetik in ihrer mathematischen Form verdanken ihre Entstehung anschaulichen Vorstellungen, zu deren Ausbildung einerseits das Gesetz von Guldberg und Waage, andererseits aber die experimentellen Befunde von Wilhelmy über den zeitlichen Fortschritt der Inversion und ähnliche andere Anlaß gegeben und das Fundament gelegt haben. Bei reaktionskinetischen Studien über Fermente blieb das Kriterium der Anschaulichkeit nicht immer das Entscheidende für die Verwendung und Bedeutung mathematischer Formeln bzw. Gleichungen: Es galt des öfteren „als Mathematik“ und weniger „mit Mathematik“. Auf diese Weise sind beispielsweise „Gesetze“, wie das Schütz'sche bei der Pepsinverdauung, die Formelfolgen von Henri, ferner Exponentialformeln mannigfacher Art zu bewerten, die als Gewänder oder besser gesagt Zwangsjacken herhalten mußten, um die widerspenstigen Fermentvorgänge, deren Zeiteinsätze sich keinem einfachen Gesetz fügen wollten, geschmeidig zu machen. Allein es geht uns mit einem abstrakten mathematischen Gesetz an Stelle einer anschaulichen physikalischen oder chemischen Erkenntnis so, wie mit abstrakten Lehren im allgemeinen: Es macht sich alsbald der Mangel eines konkreten Vorstellungsobjektes geltend, und wir bleiben von ihr unbefriedigt bzw. trachten nach Auswegen, um für den abstrakt-logischen Satz ein vorstellbares Korrelat zu gewinnen. Die Entwicklung der Dispersionslehre bot der Fermentforschung eine Möglichkeit in diesem Sinne, und es unterliegt keinem Zweifel, daß gerade die Arbeiten von Bredig und seiner Schüler über das anorganische Fermentsystem Platinsol + Wasserstoffperoxyd die Grundlagen hierfür geliefert haben. Obgleich die Entstehung dieser Arbeiten bereits ungefähr 20 Jahre zurückliegt, so muß als bemerkenswerte Tatsache bezeichnet werden, daß kein einziger exakt vorgehender Fermentforscher die Entwicklung der Dispersionschemie sich zunutze gemacht hat, und es allgemein vorzog, mit abstrakten Gleichungen auszukommen bzw. gegebenenfalls solche in unbefriedigender Weise zu interpretieren.

Die Herstellung eines reinen Fermentsols aus Hefeauszug mit polypeptidspaltender Fähigkeit, über welches an anderer Stelle¹⁾ berichtet

wird, dessen kolloidchemischen Eigenschaften aber demnächst hier dargetan werden sollen, geben uns den endgültigen Beweis dafür, daß das Ferment in Tat und Wahrheit eine kolloide Phase bildet, deren Dispersitätsgrad maßgebend für seine fermentative Wirksamkeit ist. Jede Vergrößerung des ersteren gereicht zum Schaden der Aktivität, wogegen sich ohne weitgehende Zerstörung inaktiviertes Ferment, dessen chemischer Körper das Hefephosphorprotein²⁾ ist, leichterdings reaktivieren läßt, welcher Vorgang mit einer Wiederherstellung des höheren Dispersitätsgrades verknüpft ist. Desgleichen wurde unmittelbar beobachtet, daß auch das relativ beständige Fermentsol allmählich zur Sedimentation führt und sich seine Teilchen zu groben Aggregaten vereinigen. Es unterliegt keinem Zweifel mehr, daß Schwankungen im Dispersitätsgrade von parallelen Änderungen der fermentativen Eigenschaften begleitet sind.

In dieser Mitteilung möchte ich nur darauf hinweisen, in welcher Art kinetische Messungen vorgenommen werden können, sobald die Reaktion in der Weise vor sich geht, daß ein Substratmolekül an die Oberfläche einer heterogenen Fermentphase diffundiert, um daselbst in Verbindung mit dem Fermentkolloid eine mit unendlicher Geschwindigkeit verlaufende Spaltung, die ihrerseits durch partielle elektrische Entladung dieser Oberfläche bewerkstelligt wird³⁾, d. h. in Gestalt einer Hydrolyse, zu erfahren.

Im voraus müssen wir uns darüber Klarheit schaffen, daß für den Verlauf einer solchen Reaktion nicht mehr die Konzentration des Substrates allein, d. h. seine „noch vorhandene Menge“ maßgebend sein kann, wie bei der monomolekularen Reaktion, sondern außerdem noch die Möglichkeit, welche dieser Menge zu ihrer Diffusion an die aktive Oberfläche, d. h. zu ihrer Adsorption, geboten wird. Was wir also messen, ist lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit, für welche aber die Bedingungen des Adsorptionsgleichgewichts im gegebenen System bestimmend sein müssen. Für letztere gilt, wie bekannt, die Adsorptions-

²⁾ A. Fodor, Koll.-Zeitschr. 27, 58 (1920). Hier trägt das Protein die vorläufige Bezeichnung „Hefesaftprotein“.

³⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, 198 (1920).

¹⁾ A. Fodor, Fermentforschung 4.

isotherme $\frac{c_1}{c_2^n} = \text{konst.}$ Abderhalden und

Fodor⁴⁾ aber haben den Nachweis erbracht, daß die Isotherme in dieser Form (wenigstens bei einer Reihe von Aminosäuren, Polypeptiden, Kohlehydraten usw.) einen Spezialfall des weit

einfacheren Gesetzes $\frac{c_1}{c_2} = \text{konst.}$ für den Fall

darstellt, daß das Verhältnis von Adsorbens: Adsorbendum klein ist und auf relativ geringe Oberfläche viel gelöster Stoff entfällt. Ist dagegen dieser Quotient genügend groß, so wird $\frac{1}{n} = 1$. Es ist wohl anzunehmen, daß in

Fermentsystemen ähnliche Bedingungen herrschen, mit dem Unterschiede, daß hier die Einstellung der Gleichgewichte durch Spaltung des Substrates ständig gestört wird. Es liegt jedoch für die Ablehnung der Annahme kein plausibler Grund vor, daß auch hier bei einem großen Ueberschuß an freier Oberfläche die erhöhte Konzentration an gelöstem Stoff eine lineare Steigerung der adsorbierten Mengen im Sinne der Gleichung

$\frac{c_1}{c_2} = \text{konst.}$ erfährt, wogegen bei beschränkter

Oberfläche relativ um so mehr adsorbiert wird, je verdünnter die Lösung ist. Es ist wohl anzunehmen, daß eine ähnliche Abhängigkeit der Adsorption vom Quotienten freie (Oberfläche)/(Konzentration in Lösung) weitgehend unabhängig von der Natur der adsorbierenden Oberfläche besteht.

Unter den hier begründeten Annahmen, wonach 1. die Diffusionsgeschwindigkeit von den Bedingungen für das Adsorptionsgleichgewicht im gegebenen Fermentsystem abhängig ist, ferner 2. das Adsorptionsgleichgewicht vom Quotienten freie Oberfläche/Substratkonzentration abhängt, indem der Exponent entsprechend

diesem Quotienten zwischen den Werten $\frac{1}{n}$

(ein echter Bruch) und 1 variiert (der Fall $\frac{1}{n} = 0$ kommt hier nicht in Frage), gelangen

wir zu folgenden diskutierbaren Fällen, deren Unterschiedlichkeit sich aus der oben erwähnten Variationsmöglichkeit des Dispersitätsgrades bei einem Ferment bei konstanter Substratkonzentration ergibt. Der Quotient freie Fermentoberfläche/Substratkonzentration = F/S.

⁴⁾ Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung 2, 82, 159 (1919); Koll.-Zeitschr. 27, 49 (1920).

Fall a: F/S ist gering, indem die Fermentoberfläche aus irgendeinem Grunde vermindert ist, z. B. durch Herabsetzung des Dispersitätsgrades im Fermentkolloid. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hier sein

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

wo a die uns hier gar nicht weiter interessierende Anfangskonzentration des Substrates, x die zur Zeit t umgesetzte Menge bedeutet. k enthält hier sämtliche Konstanten implicite. Denn da das Diffusionsgefälle durch das Adsorptionsgleichgewicht geregelt wird, gilt

$$\frac{dx}{dt} = k^1 \cdot K (a-x)^{\frac{1}{n}},$$

wo K die Adsorptionskonstante, k^1 dagegen die bei der Diffusion in Frage kommenden Konstanten bedeutet. $k^1 \cdot K$ bildet die neue Konstante k. Dieses Zeitgesetz besagt somit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit relativ um so größer wird, je weiter die Reaktion fortschreitet, denn je verdünnter die Lösung an unzersetztem Substrat ist, um so mehr wird relativ adsorbiert und cet. par. hydrolysiert. Die Adsorptionsisotherme folgt hier einer Parabel beiläufig der Gestalt in Fig. 1.

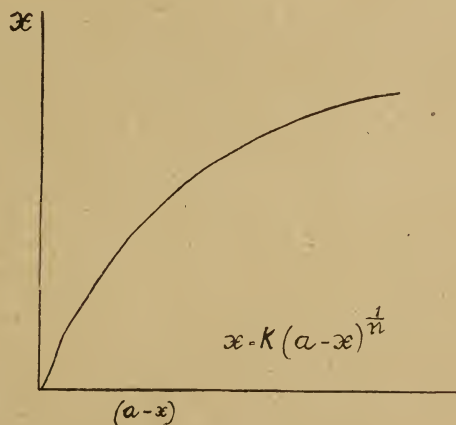


Fig. 1

Die monomolekularen, d. h. logarithmischen Konstanten können nicht mehr übereinstimmen. (Diese erhält man bekanntlich, wenn man die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k (a-x)$ integriert, wo das Integral lautet:

$$t = \frac{1}{k} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$\text{bzw. } k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

und also zwischen der Zeit t und den umgesetzten Mengen eine logarithmische Beziehung besteht.) Die abnehmende Konzentration verändert die adsorbierten Anteile (d. h. die Ordinate der Fig. 1) parabolisch, und es ist bekannt, daß die Tangente zu einer solchen Parabel um so steiler wird, je mehr sie sich dem Anfangspunkt 0 nähert. Da aber die Tangente als Maß der Krümmung einer Kurve in einem bestimmten Punkte gilt, so wird letztere bei sinkender Konzentration im Fermentgemisch stets größer und die Umsätze relativ größer. Das Integral der Gleichung (1) lautet:

$$k = -\frac{n}{(n-1)t} \left(\sqrt[n]{(a-x)^{n-1}} - \sqrt[n]{a^{n-1}} \right). \quad (2)$$

Es ist mit Hilfe von (2) zum ersten Male der Versuch gemacht worden, die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme bei einem Fermentvorgange zu prüfen, und zwar bei der Polypeptidspaltung durch Hefemazerationssaft, insbesondere von Glycyl-l-leucin in schwach saurem Medium, ferner bei weiteren Dipeptiden⁵⁾. Hierbei er-

wies sich der Wert $\frac{1}{n} = \frac{1}{2}$ für einige Fälle als recht geeignet, um zu konstanten Werten für k zu gelangen, indes bei anderen Wasserstoffionenkonzentrationen entsprechend dem veränderten Dispersitätsgrade und damit F/S-Wert für $\frac{1}{n}$ andere Größen eingesetzt werden müßten,

um Konstanz zu erhalten. Für $\frac{1}{n} = \frac{1}{2}$ wird

$$k = \frac{1}{t} \left(\sqrt{a} - \sqrt{a-x} \right) \quad (2a)$$

und die Tabelle (vorletzte Kolumne) zeigt, daß die dieser Gleichung entsprechenden Werte in der Tat dort am besten übereinstimmen, wo die monomolekularen Konstanten (3. Kolumne) am stärksten ansteigen und sich die logarithmische Kurve am meisten streckt, sich einer Geraden nähernd. Zeigen die Konstanten erster Ordnung dagegen

Uebereinstimmung, so ist $\frac{1}{n}$ kein echter Bruch mehr und die Gültigkeit der Gleichung 2 bzw. 2a hört auf (wird doch der Wert $\frac{n}{n-1}$ in diesem

Falle $= \frac{1}{0}$). Zwischen dem steilsten Anstieg der Konstanten erster Ordnung und dem Punkt ihrer absoluten Gültigkeit müssen sodann für

⁵⁾ Abderhalden u. Fodor, Fermentforschung 2, loc. cit.

$\frac{1}{n}$ in die Gleichung 2 für den Adsorptions-exponenten nach und nach Werte eingesetzt werden, die sich 1 nähern.

Wird das kinetische Bild eines an sich monomolekularen Zerfalls durch die Anzahl der „noch vorhandenen Moleküle $(a-x)$ “ des zerfallenden Stoffes nicht unmittelbar bestimmt, sondern mittelbar durch Dazwischentritt eines Diffusionsvorganges und einer Gleichgewichtsbedingung, die ihrerseits durch eine Funktion $f(a-x)$ dargestellt wird, in welcher die Abnahme der noch vorhandenen Menge $(a-x)$ den Diffusionsvorgang und cet. par. indirekt den kinetischen Verlauf zugunsten der Diffusion beeinflußt, so wird der kinetische Verlauf das Bild einer positiven Autokatalyse annehmen, ohne aber mit den bisher bekannten autokatalytischen Prozessen eine andere Wesensgemeinschaft, als das beschleunigende Moment während des Ablaufs der Reaktion im Vergleich zum logarithmischen zu besitzen. Zum Unterschiede von den gewöhnlichen reaktionskinetischen Vorgängen in homogenen Systemen, in denen die Moleküle des zerfallenden Körpers den kinetischen Effekt unmittelbar bestimmen, seien die sich dem Fall a anpassenden Reaktionssysteme als metakinetische Systeme gekennzeichnet.

Fall b: F/S ist groß genug, indem der Dispersitätsgrad des Fermentes einen relativ großen Wert annimmt. Hier ist der Exponent in einem gewissen Intervall von F/S $\frac{1}{n} = 1$ und es gilt das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x);$$

die Integration führt zur logarithmischen Funktion

$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$. Es ist bekannt, daß manche Fermente, wie Invertin, Katalase, Emulsin, Diastase, ferner auch Peptase der Hefe unter gewissen Bedingungen und bei Innehaltung bestimmter Grenzen der Konzentration

des Substrates und der $(H)^+$ diesem Zeitgesetz gehorchen. Das Modell von Nernst-Brunner, ferner das Platinsolssystem von Bredig und v. Berneck, ferner Teletow sind Vorbilder für diese Möglichkeit des Reaktionsverlaufes in heterogenen Systemen. Die Grundbedingung

hierfür ist die, daß das zwischengeschaltete Gleichgewichtsgesetz eine lineare Abhängigkeit der adsorbierten Menge x von der noch vorhandenen Menge $(a-x)$ enthalte. Aus verdünnten Lösungen wird hier relativ genau so viel adsorbiert, wie aus konzentrierteren. Wir vernahmen aber, daß die Adsorptionsisotherme unter bestimmten Voraussetzungen dieser Bedingung Genüge leistet.

Fall c erstreckt sich auf die Möglichkeit, daß der kinetische Verlauf von der Zwischenschaltung einer Gleichgewichtsfunktion $f(a-x)$ in folgender Weise abhängig ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n,$$

wo n eine positive Zahl bedeutet, die > 1 . Auf welche Weise kann ein Gleichgewicht dieser Art zustande kommen, dessen Forderung sich in einer um so größeren Verschiebung manifestiert, je konzentrierter die Lösung ist, indem die Gleichung

$$\frac{x}{(a-x)^n} = \text{konstant}$$

zu Recht besteht?

Für den kinetischen Verlauf können in diesem Falle die Konstanten erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

nicht zutreffen, weil sie einen fallenden Gang aufweisen: Die Umsätze verkleinern sich nicht logarithmisch, sondern rascher als der noch vorhandenen Menge entspricht. Man suchte früher den Grund dieser Erscheinung in einer negativen Autokatalyse, bei welcher die Reaktionsprodukte den Katalysator bzw. das Ferment binden und dadurch hemmend zu wirken vermögen. Arrhenius hat ein Modell dieser Beschaffenheit zur Deutung der Schützschens „Regel“ in der Zersetzung von Aethylester durch Ammoniak geliefert. Zweifelsohne wird diese Erklärungsweise recht häufig befriedigen.

Die obige Gleichgewichtsfunktion $\frac{x}{(a-x)^n} = \text{konstant}$ verlangt, daß die ihr entsprechende Kurve die Gestalt der Fig. 2 besitze. Eine von dieser Gleichgewichtsbedingung ihrerseits bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit muß somit bei Abnahme der „noch vorhandenen Menge“ $(a-x)$ in relativer Hinsicht abnehmen. Eine diesem System entsprechende Fermentreaktion ist noch nicht aufgefunden worden, läßt sich jedoch in der Weise denken, daß ein kolloides Substrat an der Oberfläche des kolloiden Fermentes adsorbiert, zugleich aber auch aggregiert

wird. Denn nur in diesem Falle würde das zwischengeschaltete Gleichgewicht dem Gesetz

$$\frac{x}{(a-x)^n} = k \text{ gehorchen, wenn } n \text{ nämlich } > 1 \text{ ist.}$$

Es besteht hier bei der Einstellung ein reversibles Gleichgewicht zwischen n -„Molekülen“ der gelösten und 1 „Molekül“ der adsorbierten Substanz, was nur so möglich ist, daß die n -Teilchen gelöster Substanz an der Fermentoberfläche zu einem Teilchen verwachsen. Es ist einleuchtend, daß in diesem Falle aus einer verdünnten Lösung relativ weniger adsorbiert wird als aus konzentrierteren.

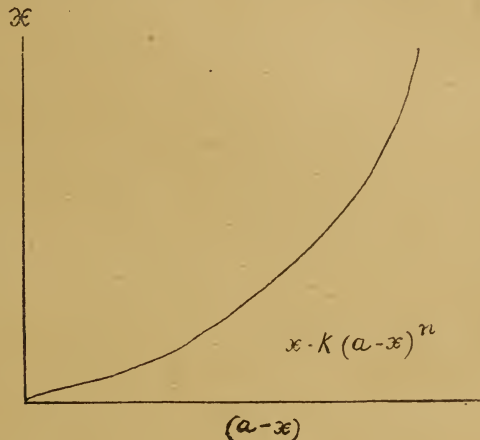


Fig. 2

Der Fall dieses Gleichgewichts ist offenbar das Gegenstück zur Adsorptionsisotherme. Allerdings ist bei letzterer die Annahme, daß 1 Molekül der gelösten Substanz in $\frac{1}{n}$ -fach molekularer Form (beim Exponenten $= \frac{1}{n}$) adsorbiert wird,

unvorstellbar, wie denn hier überhaupt stöchiometrisch-molekulare Gesichtspunkte ganz allgemein versagen. In hinreichend konzentrierter Lösung erfolgt die Adsorption der gelösten Teilchen in einer Form, als wären sie in n -Teilchen zersplittert: Der Druck, unter welchem sie stehen und der sie in die Lösung zurücktreibt, entspricht dem n -fach molekularen Zustand, wird aber einzig und allein durch ein Oberflächenphänomen bedingt.

Wir gelangen somit zur Schlußfolgerung, daß in jenem Falle, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ einer „noch vorhandenen Menge“, die an der Oberfläche aggregiert wird, proportional ist, das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (3)$$

wohl realisiert gedacht werden kann, insbesondere also bei der Einwirkung von Fermentkolloiden auf Substrate, die selbst Kolloide darstellen und unter Verminderung ihres Dispersitätsgrades reversibel adsorbiert werden.

Eine andere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich im folgenden. Die Wahrscheinlichkeit ist recht naheliegend, daß bei der „Peptisation“ der Proteine durch Pepsinferment, sowie bei der Labwirkung eine Adsorption des Fermentes durch das kolloide Substrat erfolgt, also gerade umgekehrt, wie dieser Vorgang in anderen Fermentsystemen gedacht werden muß, wo nämlich eine Diffusion des molekulargelösten Substrates in die kolloide Phase sich abspielt. Uebrigens scheint auch die Schütz'sche Regel auf diese Lage der Dinge hinzuweisen, und der prinzipielle Unterschied zwischen kolloiden und molekulargelösten Substraten käme nicht allein durch Umkehrung der Funktion beider Phasen zum Ausdruck, sondern auch in der Berechnung, indem bei Adsorption molekulargelöster Substrate durch kolloides Ferment die kinetische Grundgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{1}{n}}, \text{ wo } \frac{1}{n} = 1 \text{ oder } < 1;$$

bei der Adsorption eines kolloiden Fermentes durch das kolloide Substrat hingegen die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^n, \text{ wo } n > 1,$$

in Betracht kommt.

Durch Integration erhält man:

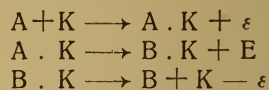
$$t = \frac{1}{(1-n)k} \left(A^{1-n} - (A-x)^{1-n} \right). \quad (4)$$

In der ersten Gleichung bedeutet a nach wie vor die Substratkonzentration, in der letzten dagegen A die Konzentration des Fermentes. Wir nehmen hier somit an, daß die aktive d. h. adsorbierende Oberfläche des Substrates, z. B. eines grobdispersen Proteins, im Vergleich zu der sich an ihr niederschlagenden Fermentmenge in großem Ueberschuß vorhanden ist. Danach würde also jedes in diesem Sinne wirkendes Fermentsystem zugleich eine Zerstörung bzw. einen „Verbrauch“ des Fermentkolloides bedeuten, und in der Tat sprechen viele Beobachtungen dafür, daß ein solcher stattfindet, und zwar nicht nur bei den letztgenannten Peptisationen, sondern in Fermentsystemen überhaupt. Es ist ja bekannt, daß alle Zeit-

gesetze bloß für ein bestimmtes Anfangsstadium der Reaktion gelten, gegen Schluß aber, je nach den Beziehungen der Konzentrationen früher oder später, Verzögerungen auftreten, denen das aufgestellte Zeitgesetz nicht mehr Rechnung tragen kann.

Wie hat man sich diesen Verbrauch von Ferment vorzustellen?

Die von Wilh. Ostwald gegebene Theorie der Katalysatoren verlangt, daß der Katalysator im Endeffekt an der Reaktion keinen Anteil genommen habe und einzig und allein die Geschwindigkeit des Vorgangs fördere. Wie läßt sich diese Definition mit der Möglichkeit der Zwischenproduktskatalyse energetisch vereinigen? Offenbar nur in der Weise, daß die bei der Entstehung der Zwischenverbindung $A \cdot K$, wo A das sich katalytisch in B umwandelnde System, K den Katalysator bedeutet, ergebende Energieänderung ε am Schluß der Reaktion wieder restituiert wird. Bedeutet E die ohne Katalysator bei der Umwandlung des Systems A in B entbundene Energiemenge, so muß sich die katalytische Reaktion z. B. in folgender Weise vollziehen:



Von diesem Idealfall der Zwischenproduktskatalyse, dessen energetischen Ablauf man sich allerdings noch in anderer Weise auch vorstellen könnte, unterscheiden sich nunmehr gewisse fermentative Katalysen dadurch, daß die Restitution der Energieänderung ε ganz oder teilweise unterbleibt.

Zum Verständnis dieses Verlaufs der Katalyse müssen wir uns das System, um das es sich handelt, möglichst konkret vor Augen halten.

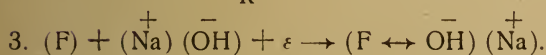
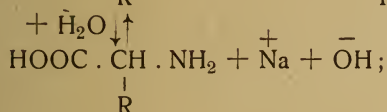
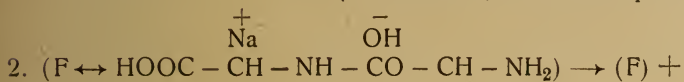
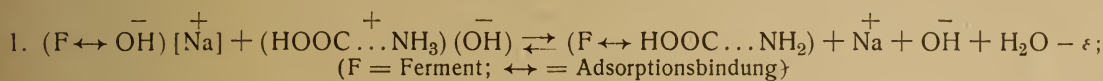
Das Substrat wird von der Oberfläche des Kolloides festgehalten, d. h. adsorbiert, wobei unter Freiwerden der Oberflächenenergie ε Dispersionsverminderung des Fermentkolloides erfolgt. Nunmehr vollzieht sich die Hydrolyse des Substrates im kausalen Zusammenhange mit der Adsorption, z. B. durch einen elektrochemischen Austausch bewirkt, und zwar in Verbindung mit dem Ferment („Zwischenproduktskatalyse“), wobei die Energiemenge E freigemacht wird. Fehlt es jetzt an der Energiemenge $-\varepsilon$, die notwendig wäre, um dem Ferment den ursprünglichen Dispersitätsgrad wiederzugeben, was eine Regeneration seiner ursprünglichen Aktivität mit herbeizöge, so erreicht offenbar

der beteiligt gewesene Anteil der Fermentphase ein Stadium der Inaktivität, das bei fortgesetzter Reaktion ev. zum „falschen Gleichgewicht“ führen kann, wenn das Ferment auf diese Art und Weise vollständig verbraucht, m. a. W. aggregiert wird.

Diesen Komplikationen wird man bei fermentativen Messungen so aus dem Wege gehen, daß man nicht zu kleine Fermentmengen verwendet und die Bedingungen so zu gestalten

versucht, daß die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur vollzogen werde. Ferner wird man den Vorgang nur bis zu einer bestimmten Phase des Umsatzes (etwa 50—60 Proz.) verfolgen, die man durch Vorversuche feststellt.

Das chemische Korrelat zu diesem Vorgange stelle ich mir folgendermaßen vor⁶⁾, wenn ich als Beispiel die Peptidspaltung durch das negativ aufgeladene Hefeferment heranziehe:



In Worten: Die partielle Aufhebung des Adsorptionspotentials in $(F \leftrightarrow OH) Na^+$ (1) (welches freilich ev. auch durch andere Ionen hervorgebracht werden kann!) durch die entgegengesetzte Ladung des Substrates aktiviert die bis dahin gebundenen aufladenden Ionen (2), die hydrolytisch unter Vollzug der Energieänderung E eingreifen; (3) stellt die Gleichung der Fermentregeneration dar, die nur in jenem Fall möglich sein wird, wenn für die Aufrecht-

haltung der Konstanten (H) gesorgt ist und sich dem Ferment F neue Aufladungsmöglichkeit bietet. Bei dieser Regeneration des Fermentes durch Neuaufladung unter Aufnahme der Oberflächenenergie ϵ wird sich die Wirkung der Oberflächenenergie zweiter Art, mit der uns Wo. Ostwald vertraut gemacht hat, geltend machen können, sofern nämlich der Gleichgewichtszustand unter den Ionen in Lösung das nötige substantielle Korrelat zur Oberflächenenergie ϵ ,

nämlich OH^- -Ionen, zu verwenden gestattet. In der Regel wird eine solche strenge Regulation in vitro überhaupt schwer oder doch bloß bis zu einem bestimmten Fortschreiten der Zerlegung möglich sein. (In vivo freilich liegen die Verhältnisse zum Teil

anders.) Eine zu große Anhäufung der Reaktionsprodukte, die außerdem noch in doppelter Konzentration auftreten, muß auf eine vollkommene Regeneration selbst im Falle einer weitgehenden Pufferung hemmend einwirken. Ich glaube, daß hierin auch das Rätsel der Hemmung durch Zugabe der Reaktionsprodukte zu suchen ist, denn da es sich um vollständig verlaufende Reaktionen handelt (abgesehen vom „falschen Gleichgewicht“ oder von den wenigen bekannten wirklichen fermentativen Synthesen), so wird man eine Hemmung im Sinne der Massenwirkung auf das Substrat nicht erwarten können.

Wir kommen auf Grund dieser Ueberlegungen zum Ergebnis, daß wiewohl das Ferment die energetische Aenderung des eigentlichen Vorganges nicht berühren muß, es durch seine Wirkung als Zwischenproduktsbildner verändert und allmählich inaktiviert wird. Bei jeder Fermentreaktion darf somit a priori bloß ein mehr oder weniger ausgedehntes primäres Stadium als maßgebend erachtet werden, innerhalb welchem der Quotient F/S , d. h. $\frac{\text{freie Fermentoberfläche}}{\text{Substratmenge}}$ nicht zu stark verändert wird. Theore-

⁶⁾ A. Fodor, Fermentforschung 3, 218 (1919).

tisch sollte er ja stets ansteigen, was jedoch nicht geschehen kann, da das Ferment kein idealer Katalysator, sondern ein sich verändernder Stoff ist, so daß F keineswegs durchgängig konstant bleibt, sondern mit der Umwandlung des Substrates zusammen verändert wird. Selbstverständlich bezieht sich diese zuletzt angestellte Ueberlegung bloß auf die Fälle, in welchen das Substrat durch das Ferment adsorbiert wird. Im anderen Fall nämlich, bei der fermentativen Peptisation (Pepsinwirkung, Trypsinwirkung usw.) liegt in der rechnerischen Ueberlegung ein Verbrauch des Fermentes durch das Substrat bereits enthalten, und daß hier das Substrat parallel aufgebraucht wird, liegt auf der Hand. Auch hier wird man also innerhalb eines gewissen Intervalles mit konstantem Exponenten rechnen dürfen.

Wie betont werden möge, sind die Berechnungen metakinetischer Vorgänge auch bloß Annäherungen an die Wirklichkeit, sie haben jedoch den Vorteil, daß sie folgende Momente nicht außer acht lassen: 1. daß das Ferment ein kolloides System vorstellt, dessen Aktivität mit seinem Zustand adäquat ist und dessen Oberfläche den Schauplatz der Umsetzungen bildet; 2. daß die Aenderungen der Aktivität lediglich Aenderungen im Dispersitätsgrade des Fermentes sind, die korrelative Aenderungen in der elektrischen Aufladung mit sich bringen; 3. daß je nach der Größe des Quotienten $\frac{\text{freie Fermentoberfläche}}{\text{Substratkonzentration}}$

der kinetische Verlauf variieren muß; 4. daß man einen Rechnungsmodus finden wird, um Peptisationen, wie sie zwischen Fermenten und kolloiden Substraten bestehen, von der Fermentwirkung auf molekulardisperse Substrate zu unterscheiden.

Bezüglich dieses letzten Punktes ist noch ein Hinweis vonnöten. Es wurde in der Fermentforschung immer wieder der Versuch unternommen, komplizierte Fermentreaktionen, wie die der tryptischen oder diastatischen Spaltung, kinetisch zu verfolgen, zumeist unter Anwendung des monomolekularen Zeitgesetzes. Es ist hingegen kaum anders denkbar, als daß diese Systeme multipler Zusammensetzung sind. Es ist jedenfalls anzunehmen, daß die Wirkungsweise eines auf kolloide Substrate eingestellten Fermentes auf einem anderen Mechanismus beruht, als die eines auf die molekulardispersen Spaltprodukte der kolloiden Ausgangskörper einwirkenden Fermentsystems. Dies geht ja aus den oben gemachten Darlegungen hervor, findet

aber eine praktische Folgerung in der Ansicht, daß Fermentsysteme, welche gleich dem Trypsin, der Diastase usw. instande sind, hochmolekulare und kolloid beschaffene Substrate nahezu bis zu den Endbausteinen zu zerlegen, mindestens aus zwei auch in kinetischer Hinsicht unterschiedlichen Teilsystemen bestehen: aus einem Peptisator und einem Hydrolysator. Ist es die wesentliche Aufgabe des ersteren, unter Preisgabe seiner Oberflächenenergie eine Adsorptionsverbindung mit dem kolloiden Substrat einzugehen, um dieses seiner kolloiden Struktur zu berauben und in „physikalische Bausteine“ überzuführen, so besorgen die letzteren den weiteren Abbau in chemische Bausteine, indem sie eine Wirksamkeit, die den oben erwähnten Fällen 1 und 2 entspricht, entfalten. Dagegen würde der Peptisator dem Fall 3 Folge leisten, was ja aus dem Gesagten hervorgeht. Als ein besonderer Fall einer Peptisation würde sich der Koagulator ergeben, dort nämlich, wo die Adsorptionsverbindung Ferment-Substrat unlöslich ist. Das Pepsin kann als ein reiner Peptisator gelten. Daß es bei der Ausübung seiner Wirksamkeit wirklich verbraucht wird, dafür sprechen die Berechnungen von Arrhenius⁷⁾, die eine Bindung zwischen Albumosen und Ferment feststellen, dgl. Ergebnisse von Pekelharing und Ringer⁸⁾, welche für die Anwesenheit einer Pepsin-Peptonverbindung in Pepsinpräparaten beweisend sind.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich als Definition des Fermentes folgender Satz: In physikalisch-chemischer Beziehung sind Fermente kolloid beschaffene Produkte, die vor der Hand pflanzlicher oder tierischer Herkunft, deren Wirkungsgrad von ihrem kolloiden Zustande bedingt wird, bzw. von jenem ihrer Sole. Mit ihren Substraten bilden sie unter partieller Preisgabe ihrer Oberflächenenergie Adsorptionsverbindungen, was eine Aktivierung der für die hydrolytische Spaltung nötigen Elemente zur Folge besetzt⁹⁾.

Selbstverständlich schließt diese Definition nicht etwa die Annahme ein, daß alle Fermente ausnahmslos sich ihr fügen, und man wird Variationen zu gewärtigen haben. Ein bestimmter Fermenttypus dagegen wird sich dieser Begriffsbestimmung recht gut anpassen.

⁷⁾ S. A. Arrhenius, *Immunochemie*.

⁸⁾ Pekelharing u. Ringer, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 75, 282 (1911).

⁹⁾ A. Fodor, *Fermentforschung* 3, loc. cit.

Spaltung von Glycyl-l-leucin*)

a = 0,0625 in 5 ccm Reaktionsgemisch.

Nr.	Zeit in Minuten	x g (in 5 ccm)	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$	$K = \frac{x}{t} \cdot 10^4$	$K = \frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$	$K = \frac{1}{t} \left[\sqrt{a} - \sqrt{a-x} \right] \cdot 10^3$	pH
1	0	—	—	—	—	—	6,27
	10	0,0105	183,9	10,5	—	0,22	
	20	0,0224	(221,9)	11,2	—	0,25	
	30	0,0299	216,9	9,9	—	0,23	
	40	0,0380	234,2	9,5	—	0,23	
2	0	—	—	—	—	—	6,76
	10	0,0122	217,1	12,2	20,6	0,26	
	20	0,0220	216,9	11,0	26,1	0,25	
	30	0,0305	223,2	10,2	29,6	0,24	
	40	0,0384	238,2	9,8	32,2	0,24	
3	0	—	—	—	—	—	7,37
	10	0,0152	278,6	15,2	25,6	0,32	
	20	0,0258	266,1	12,9	30,6	0,29	
	30	0,0352	276,1	11,7	34,1	0,28	
	40	0,0416	273,4	10,4	34,9	0,27	
4	0	—	—	—	—	—	8,28
	10	0,0216	423,9	21,6	36,4	—	
	20	0,0357	423,3	17,8	42,5	—	
	30	0,0440	405,8	14,7	42,7	—	
	40	0,0493	388,7	12,6	41,3	—	
5	0	—	—	—	—	—	8,41
	10	0,0235	471,6	—	39,5	—	
	20	0,0372	401,1	—	44,3	—	
	30	0,0445	414,9	—	43,2	—	
	40	0,0493	388,7	—	41,2	—	
6	0	—	—	—	—	—	8,81
	10	0,0177	332,9	—	29,7	—	
	20	0,0297	322,4	—	35,2	—	
	30	0,0368	296,2	—	35,7	—	
	40	0,0414	274,4	—	34,7	—	

*) Abderhalden und Fodor, Fermentforschung 1, 533 (1916).

Jedenfalls wird man in Zukunft die Wirkungsweise der Fermente nicht auf den Boden elektolytischer Phänomene allein stellen, sondern sie wird nicht mehr und nicht weniger als zu

einem Teile der angewandten Kolloidchemie. Elektrolytische Erscheinungen werden nur im Zusammenhange mit dem Dispersitätsgrade und deren Aenderungen erläutert werden können.

Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydrosulfit, I.

Von Albert Steigmann (Heilbronn).

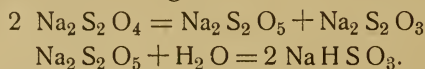
(Eingegangen am 2. August 1920.)

Bei Entwicklung primär fixierter, latenter Bilder mit Natrium-Hydrosulfit aus Silberkomplexsalzen heraus, wurden häufig in den Entwicklerschalen mehr oder weniger dichte Anflüge von stark reflektierendem Silber erhalten, haupt-

sächlich bei Anwesenheit von Jodkalium in den Reduktionsgemischen. Die Beschläge zeigten im Entstehen (in geeigneten Entwicklerschalen) Anlauffarben und waren, wenn langsam reduziert wurde, in der Durchsicht erst gelb, wurden

dann rasch rötlich und vertieften ihre Farbe allmählich nach blau hin. In der Aufsicht war das Silber immer grünlich oder grau. Bei Reduktionsgemischen ohne Jodkalium waren sichtbare Beschläge bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erhalten. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 60—80° und mehr bildeten sich gleichermaßen in jodkaliumhaltigen, sodaalkalischen und sauren Reduktionsgemischen Anflüge, die allmählich durch Wachstum dichter wurden und unter günstigen Bedingungen zu Spiegeln führten. Um diese Reduktionsvorgänge genauer beobachten zu können, wurden die weiteren Versuche mit Lösungen von bekannter Konzentration im Reagierglas ausgeführt.

Der Besprechung derselben ist vorauszuschicken, daß Hydrosulfit nach K. und E. Jellinek¹⁾ in Bisulfit und Thiosulfat zerfällt, nach folgenden Gleichungen:



Bei Versuchen mit Hydrosulfit ist darauf zu achten, daß die Lösungen desselben rasch zerfallen, und zwar konzentrierte rascher als verdünnte, was von Jellinek nicht besonders erwähnt wird. Der Zerfall des Hydrosulfits geht der Temperatur und dem Quadrat der Bisulfitkonzentration (das in konzentrierten Lösungen verhältnismäßig rasch größer wird als in verdünnten), proportional²⁾. Durch das beim Zerfall des Hydrosulfits entstehende Bisulfit werden die Lösungen immer stark sauer, wodurch die Bildung reduktionsauslösender Keime in den Natriumsilberthiosulfatgemischen stark beeinträchtigt wird.

Vergleichsweise Reduktion neutraler und mit zunehmenden Mengen zehnprozentiger Soda-lösung versetzter Natriumsilberthiosulfatgemische zeigt, daß in den ursprünglich sodaalkalischen Lösungen die Reduktion rascher verläuft, als in den ursprünglich neutralen, die durch Hydrosulfitzerfall stark sauer werden, während in den ursprünglich sodaalkalischen das entstehende Bisulfit teilweise bzw. ganz neutralisiert wird. Die Reduktion verläuft um so rascher, je mehr Bisulfit abgestumpft wird, sie erhöht also ihre Geschwindigkeit mit steigendem Sodazusatz zu Natriumsilberthiosulfat.

Das aus sodaalkalischen Lösungen reduzierte Silber koaguliert viel rascher, als das in sauren Lösungen entstehende schwarzblaue Silber, das

sehr langsam sedimentiert und im Niederschlag tiefschwarz aussieht. (Das aus alkalischen Lösungen ausfallende Silber ist grauschwarz und hat, auf Papier verrieben, bronzeartiges Aussehen.)

Bedeutend stärker als durch Soda wird die Reduktion von Natriumsilberthiosulfat durch Jodkalium — schon durch allergeringste Mengen — beschleunigt und noch mehr als durch Jodkalium durch Jodkalium und Soda. Von größtem Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit sind ferner die Hydrosulfit- und Thiosulfatkonzentrationen, sowie die Temperatur.

Der Einfluß aller erwähnten Faktoren kann an einer einzigen Versuchsreihe schön demonstriert werden.

Man hat sieben Reagiergläser:

- I. mit Natriumsilberthiosulfat (Thiosulfatüberschuß)
- II. mit I und Soda
- III. mit I und Jodkalium
- IV. mit III und Soda
- V. mit II und erhöhter Hydrosulfitkonzentration
- VI. mit II und erhöhter Thiosulfatkonzentration
- VII. mit II, reduziert bei erhöhter Temperatur.

Die Thiosulfatlösung ist ungefähr 15 prozentig zu nehmen (15 g Thiosulfat werden in 75 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm zwei-prozentiger AgNO_3 -Lösung zu 100 ccm aufgefüllt, von dieser Lösung kommen 5 ccm in jedes Reagierglas), die Sodalösung fünfprozentig und davon 5 ccm, die Jodkaliumlösung ein-prozentig und 1 ccm für jeden Versuch. Die Lösungen werden mit Wasser in allen Reagiergläsern, vor der Hydrosulfitzugabe, auf gleiches Volumen gebracht. Die Hydrosulfitlösung ist am besten fünfprozentig, bei V zehnprozentig und man nimmt 5 ccm davon für jeden Versuch.

Bei der Reduktion bildet sich in allen Fällen zuerst kolloides Silber, das jedoch rasch koaguliert. In den Reduktionsgemischen mit Soda bleibt das Sol in der Durchsicht beinahe bis zur Koagulation gelb bzw. gelbbraun, während es in den übrigen Gemischen rasch rötlich-blau wird.

Wird die Reduktion in einer flachen Porzellanschale ausgeführt, so kann man im Augenblick der Koagulation ein wahrscheinlich bekanntes, aber im allgemeinen wohl nicht so schön auftretendes Phänomen beobachten. Die erst homogenscheinenden, rötlich-blauen Lösungen durchziehen sich plötzlich mit einem Labyrinth von Linien, die silberfrei werden, während in den Feldern zwischen diesen Linien das Silber sehr rasch, unter Trübung der erst klaren Flüssig-

¹⁾ K. u. E. Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chem. 93, Heft 3 (1919).

²⁾ Loc. cit.

keit, zusammenschießt. Das Phänomen tritt bei allen Reduktionen immer wieder auf. Es zeigt sich sehr schön, wenn man mit Jodkaliumhaltiger Natriumsilberthiosulfatlösung arbeitet und das Reduktionsgemisch vor Erschütterung schützt. (Rezept für diesen Versuch: Thiosulfatlösung 1:10, davon 20—30 ccm. Zu diesen 2 ccm zweiprozentiger AgNO_3 -Lösung, einige Tropfen einprozentiger Jodkaliumlösung und 5 ccm zweiprozentiger Hydrosulfatlösung).

Ergänzend ist noch zu bemerken, daß eine Beschleunigung der Reduktion nicht nur durch Jodkalium, sondern auch durch NaCl - und KBr -Zusatz erreicht wird. Doch ist eine deutlich beschleunigende Wirkung des Chlornatriums und Bromkaliums erst bei bedeutend höherer Konzentration derselben zu beobachten, als sie bei Verwendung von Jodkalium, zum selben Zweck, nötig ist. Man darf daher wohl annehmen, daß die Wirkung der Halogenide auf die Bildung von Halogensilber zurückzuführen ist, das in Natriumthiosulfat nicht absolut löslich ist. Am schwersten löslich in Thiosulfat ist bekanntlich Jodsilber. Es dürfte sich dasselbe schon bei spurenweiser Anwesenheit von Jodkalium in Natriumsilberthiosulfat, trotz dem Thiosulfatüberschuß, bilden, während Chlor- und Bromsilber erst bei Gegenwart beträchtlicher Mengen NaCl und KBr entstehen.

Den Reduktionsvorgang von Natriumsilberthiosulfat (Thiosulfat ist bei allen Versuchen im Ueberschuß vorhanden) bei Anwesenheit von Jodkalium hat man sich wohl folgendermaßen vorzustellen: Die Reduktion beginnt bei den vorhandenen Spuren von Jodsilber. Bei der Reduktion desselben wird immer wieder das zugesetzte Jodkalium regeneriert, das von neuem Jodsilber bildet usw. Jodkalium wirkt also als Katalysator und seine Wirkung ist so zu deuten, daß durch Bildung von AgJ die Reduktion nicht mehr bei dem durch Thiosulfatüberschuß äußerst schwer reduzierbar gewordenen Natriumsilberthiosulfat einsetzt, sondern bei dem ständig vorhandenen AgJ .

Noch günstiger für die Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit als Jodkalium allein, erwies sich, wie oben erwähnt, Jodkalium + Soda — aus demselben Grunde, der für die Sodawirkung allein angegeben wurde. In alkalischer Lösung wird das Bisulfit des zerfallenden Hydrosulfits neutralisiert, wodurch die allgemein zur Entstehung von feinteiligen, irreversiblen Hydrosolen nötige Bedingung, daß sie in der Flüssigkeit, in der sie entstehen sollen, praktisch unlöslich sein müssen, erfüllt wird. —

Die Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit durch Aenderung der Thiosulfatkonzentration, etwa Erhöhung derselben hat zwei Ursachen:

Mit Zunahme der Thiosulfationen wird die Silberionenkonzentration des Natriumsilberthiosulfats, fast bis zur Unreduzierbarkeit desselben, zurückgedrängt und auch durch Jodkalium kann dann die Reduktion nicht mehr wesentlich beschleunigt werden, weil bei allzu hoher Thiosulfatkonzentration, auch das Jodsilber, das sich sonst in Spuren bildet, nicht mehr entstehen kann.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde von NaCl und KBr , KJ und Soda, sowie Soda + Jodkalium und der Aenderung der Thiosulfatkonzentration nur der Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit beobachtet. Da die Glasversilberungsversuche jodkaliumhaltiger Reduktionsgemische durch die Farbenänderung der Beschläge während der Reduktion, ebenfalls die innerhalb der Gelatine verlaufenden Reduktionsvorgänge bei Entwicklung primär fixierter latenter Bildeindrücke mit Hydrosulfit, auf einen Einfluß von Soda und Jodkalium auf den Zerteilungsgrad des reduzierten Silbers hinwiesen, wurden die obigen Versuche, in gelatinehaltigen Natriumsilberthiosulfatlösungen mit Thiosulfatüberschuß, wiederholt. Dabei wurde gefunden, daß aus jodkaliumfreien und sodaalkalischen + jodkaliumhaltigen Natriumsilberthiosulfatlösungen immer mikroskopisch unauflösbares, gelbes Silber (1200 malige Vergrößerung) reduziert wurde. Die Temperatur, Silber-, Thiosulfat- und Hydrosulfitkonzentrationsänderungen waren auf den Zerteilungsgrad des Silbers ohne bedeutenden Einfluß. Bei Reduktion reiner Silbernitratlösungen wurde bei Anwesenheit von Gelatine genau dasselbe, hochdisperse gelbe bzw. gelbbraune Silbersol erhalten, wie bei Reduktion von Natriumsilberthiosulfat mit großem Thiosulfatüberschuß. — In sodaalkalischen Natriumsilberthiosulfatlösungen bildeten sich zuerst olivgrüne Sole, deren Farbe jedoch nicht ganz rein war. Da die grünen Sole durch Agglutination besonders kleiner Teilchen entstehen dürften, wie Lüppo-Cramer annimmt³⁾, dieselben aber nach dem hier geschilderten Verfahren nur in alkalischen nicht in sauren Lösungen zu erhalten sind, so ist anzunehmen, daß in alkalischen Lösungen mehr Keime und dadurch auch kleinere Teilchen entstehen, als in sauren. Dieselbe Annahme mußte schon

³⁾ Photogr. Korresp. 1911, 403.

weiter oben, bei Besprechung der Wirkung des Sodazusatzes auf die Reduktionsgeschwindigkeit, also in Beziehung auf ganz andere Verhältnisse, gemacht werden.

Jodkaliumhaltige Reduktionsgemische zeigten nun gegenüber den sodaalkalischen und jodkaliumhaltigen sodaalkalischen Gemischen eine auffällige Abweichung. An einer einfachen Versuchsreihe sind diese Unterschiede ganz deutlich sichtbar zu machen. Man geht von einer 15 prozentigen Thiosulfatlösung aus, in der 10 g Gelatine auf 100 ccm gelöst sind. Bringt davon in vier Reagiergläser je 5 ccm. In jedes der Reagiergläser kommen dann 2 ccm zweiprozentige AgNO_3 -Lösung. Hierauf in das II. und IV. Glas 5 ccm zehnprozentige Sodalösung und zuletzt in das III. und IV. Glas 1,5 ccm einprozentige Jodkaliumlösung. Die Reagiergläser werden dann auf gleiches Volumen mit Wasser aufgefüllt, so daß also in allen die Thiosulfat- und Silberkonzentration dieselbe ist. Zur Reduktion werden in alle vier Gläser 5 ccm dreiprozentige Hydrosulfitlösung gegeben. Um die Gelatine flüssig zu erhalten, sind die Gläser in Wasser von 30° zu stellen. Verfolgt man nun die Reduktion in allen vier Gläsern, so wird man finden, daß in I und IV nach einiger Zeit wohl die Konzentration, aber nicht die Farbe des Silbers verschieden ist. In II wird man gegenüber I und IV eine Verschiebung der gelben Farbe nach grün hin bzw. eine schmutzige Farbe beobachten. In III dagegen vertieft sich die Farbe des entstehenden Sols von gelb nach rot, weinrot, violett und blau. Verwendet man zur Reduktion konzentriertere Hydrosulfitlösungen, so erhält man viel rascher graublaue Sole, wie man sie auch bei Erhöhung der Jodkalium- und Silberkonzentration und Erniedrigung der Thiosulfatkonzentration erhält, was in weiteren Reagiergläsern gezeigt werden kann. Wird die Jodkaliumkonzentration in alkalifreien Lösungen mehr und mehr erhöht, so erhält man schließlich ein Jodsilber-Hydrosol, das aus der an AgJ übersättigten Lösung des AgJ in Thiosulfat hervorgeht und bei der Reduktion zu einem blauen Silbersol führt. In sehr verdünnten Silberlösungen findet kein durch Farbenänderung erkennbares Wachstum statt. Nachträglicher Jodkaliumzusatz hat keinen Einfluß auf das Wachstum der Teilchen, wie auch Soda nach der Reduktion zu blauen Solen gegeben an deren Beschaffenheit nichts mehr ändert. Eine Erklärung für die geschilderten Phänomene zu finden, ist nicht einfach. Man könnte im Hinblick auf die Versuche Jodkalium allein für die Farbenänderungen des

kolloiden Silbers, also sein Wachstum, verantwortlich machen. Es handelt sich aber hierbei wahrscheinlich um nichts anderes, als um einen komplizierten Fall der Ostwald-Reifung des kolloiden Silbers. Auf die Möglichkeit einer Ostwald-Reifung des Silbers durch Phosphorsäure wurde zuerst von Lüppe-Cramer hingewiesen⁴⁾. Derselbe fand, daß beim Entstehen von Silbersolen geringe Mengen Phosphorsäure während der Reduktion ein Wachsen der Teilchen verursachen, so daß Sole, die gelb bzw. rot werden mußten, durch Phosphorsäureanwesenheit blau wurden. Lüppe-Cramer erklärt sich diese Erscheinung damit, daß er ein Wachstum vorhandener Submikronen auf Kosten von Amikronen annimmt. Die Amikronen werden von der Phosphorsäure gelöst und bilden mit derselben an Silber übersättigte Lösungen, aus denen sich dann das Silber auf den übriggebliebenen Submikronen als Kristallisationszentren niederschlägt. Auch bei den hier geschilderten Versuchen scheint es eine Säure, das Bisulfit des zerfallenden Hydrosulfits zu sein, welche das Wachsen der gelben Teilchen zu roten und blauen verursacht. In alkalischer Lösung zeigt sich nämlich Jodkalium wirkungslos in Beziehung auf den Dispersitätsgrad des reduzierten Silbers. Erst in ursprünglich neutralen Lösungen zeigte sich deutlich die Wirkung des Jodkaliums, weil dieselben durch zerfallendes Hydrosulfit sauer wurden. Stumpfte man die Säure durch steigende Mengen Soda bis zur alkalischen Reaktion des Reduktionsgemisches ab, so zeigte sich, daß mit abnehmender Wasserstoffionen-Konzentration, das Wachsen der Teilchen immer mehr zurückgedrängt wurde, um schließlich ganz auszubleiben. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Wachsen des kolloiden Silbers in jodkaliumhaltigen Lösungen nur bei Anwesenheit von saurem Bisulfit eintritt.

Es fragt sich nun, welche Rolle dem Jodkalium beim Reifen des Silbers zukommt.

Man sollte annehmen, daß in jodkaliumfreien, sauren Lösungen, wenn durch erhöhten Hydrosulfitzusatz rasch reduziert wird, ebenfalls ein Wachsen der Teilchen eintreten würde. Das ist aber nicht der Fall, wohl deshalb, weil sich bei Jodkaliumabwesenheit nicht solche Größenunterschiede zwischen den entstehenden Submikronen ausbilden, wie sie für eine Ostwald-Reifung nötig sind. Es wurde früher ausgeführt, daß die Reduktion in jodkaliumhaltigen Natrium-silberthiosulfatlösungen über Jodsilber hinweg-

⁴⁾ Koll.-Zeitschr. 9, Heft 2 (1911).

geht. Es ist nun denkbar, daß nicht alles Silber aus Jodsilber, sondern auch ein Teil aus Natriumsilberthiosulfat reduziert wird. Das aus Jodsilber reduzierte Keimsilber, das sich zuerst bildet, dürfte aber schon gewachsen sein, bevor aus Natriumsilberthiosulfat Keime entstehen. Das bei weiterer Reduktion entstehende Silber wird hauptsächlich von den schon gewachsenen Keimen angezogen werden, während die kleinen, nachträglich gebildeten Keime sich mit der Zeit im Bisulfit lösen, das durch Hydrosulfitzerfall entstanden ist. Es bilden sich dabei an Silber übersättigte Lösungen, aus denen sich das Silber auf den größer gewordenen, aus Jodsilber hervorgegangenen Keimen niederschlägt, so daß diese zu roten und blauen Teilchen heranwachsen. Es ist merkwürdig, daß in jodkaliumfreien Gemischen das Wachstum der Keime durch naszierendes Silber nur bis zu gelben Submikronen führt und ein weiteres Wachsen anscheinend erst durch Ostwald-Reifung bei Anwesenheit von Jodkalium und Bisulfit in den Reduktionsgemischen eintritt. Die Zahl der gebildeten Keime, welche die Reduktion auslösen, muß also in allen, hier besprochenen Fällen außerordentlich groß sein.

Ein Wachsen des gelben bzw. gelbbraunen, kolloiden Silbers zu blauen Teilchen über Rot und Violett konnte nicht nur bei jodkaliumhaltigen Natriumsilberthiosulfatlösungen mit Thiosulfatüberschuß beobachtet werden, sondern auch bei gelatinehaltigen Chlor- und Bromsilberhydrosolen, die mit Hydrosulfit reduziert wurden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Hydrosulfit in Bisulfit und Thiosulfat zerfällt. Das beim Zerfall entstehende Thiosulfat löst einen Teil der Brom- bzw. Chlorsilberhydrosole zu Natriumsilberthiosulfat, so daß genau wie bei der Reduktion aus jodkaliumhaltigen Natriumsilberthiosulfatlösungen mit Thiosulfatüberschuß die Reduktion in erster Linie über das vorhandene Brom- bzw. Chlorsilber hinweg erfolgt und dann erst auf Natriumsilberthiosulfat übergreift.

Die aus Brom- und Chlorsilber reduzierten Keime werden schon sehr groß sein, bevor überhaupt Keime aus Natriumsilberthiosulfat entstehen.

Die Wachstumsbedingungen für die nachträglich aus Natriumsilberthiosulfat gebildeten Keime sind ungünstig, da die schon vorhandenen, aus Chlor- und Bromsilber gebildeten, das reduzierte Silber auf sich niederschlagen. Die nachträglich entstandenen Keime bleiben also ohne wesentlich zu wachsen, lange der Einwirkung des Bisulfits, das durch Hydrosulfitzerfall ent-

steht, ausgesetzt. Sie lösen sich, wie schon für den Fall JK + Natriumsilberthiosulfat beschrieben, zugunsten der schon vorhandenen größeren Keime auf, die dadurch zu blauen Teilchen heranwachsen. Ist die Lösung sodaalkalisch — also das durch Hydrosulfitzerfall entstehende Bisulfit abgestumpft — so erhält man bei Reduktion von Brom- und Chlorsilberhydrosolen nur gelbes bzw. gelbbraunes Silber. Bei allen anderen Reduktionsmitteln, die in der photographischen Praxis Bedeutung haben, bleibt das Silber nie bei gelb stehen, sondern geht rasch über rot und blau nach graublau bzw. blauschwarz, sowohl in alkalischer als auch in neutraler Lösung.

Deutlicher als bei Reduktion von Halogensilbersolen zeigt sich diese Erscheinung bei Reduktion von gelatinehaltigen Silbernitratlösungen verschiedenster Konzentration, einerseits mit Hydrosulfit, andererseits mit sonstigen Entwicklern mit und ohne Alkali bzw. Soda.

Hydrosulfit reduziert immer gelbbraunes Silber, das bei Abwesenheit von KBr, KCl, KJ gelb bzw. gelbbraun bleibt, während z. B. Glyzin, Metol, Hydrochinon, p-Phenylendiamin u. a. Entwickler mehr zu graublauem Silber reduzieren, wenn die Lösungen keimfrei sind. Hydrosulfit muß also die Fähigkeit besitzen, leicht sehr viele reduktionsauslösende Keime zu bilden selbst in Natriumsilberthiosulfatlösungen mit größtem Thiosulfatüberschuß, in denen alle anderen Entwickler unwirksam sind. —

Es bleibt zum Schluß noch die eingangs erwähnte Silberspiegelbildung zu besprechen.

Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten bei der Spiegelbildung konnten nicht gefunden werden. Es hat sich vorteilhaft erwiesen, mit verbrauchten Fixierbädern zu arbeiten, die aus unerklärlichen Gründen besser geeignet sind, als synthetische Lösungen. Vielleicht, daß organische Entwicklerreste bzw. Gelatinespuren die Bildung dichter Spiegel begünstigen. Man verwendet ja auch bei der „Glanzgalvanisation“ Kolloidzusätze, um auf elektrolytischem Wege kohärente Metallniederschläge zu erhalten. In synthetischen Lösungen wurde bei Reagierglasversuchen auch häufig ein günstiger Einfluß von Gelatine beobachtet. Für die Spiegelbildung ist eine verhältnismäßig starke Erwärmung des zu versilbernden Glases nötig. Die Ausscheidung der Keime beginnt dann zuerst am Glas, wo sich dieselben durch die hohe Temperatur rasch vergrößern und zu einem zusammenhängenden Metallspiegel zusammenwachsen. Es ist für die Spiegelbildung sehr nachteilig, wenn sich die neue Phase, also das Silber, zuerst in der

Flüssigkeit bildet und erst später oder überhaupt nicht am Glase. Das Glas, das in diesem Fall durch Verunreinigung oder sonstige Veränderung eine andere Oberflächenbeschaffenheit bekommen hat, ist dann überhaupt nicht mehr für Versilberungen zu gebrauchen. Von synthetischen Lösungen eigneten sich am besten solche, deren Bisulfitgehalt teilweise abgestumpft wurde, die also nicht mehr zu stark keimlösend wirken konnten.

Bei Reduktionsversuchen in gelatinehaltigen Natriumsilberthiosulfatlösungen mit Thiosulfatüberschuß wurde öfters beobachtet, daß die Keime einzelne Stellen des Glases, die sich dann

nachher auch gut versilberten, bevorzugten. Es waren das wohl diejenigen Stellen, an denen die Glasoberfläche unverändert geblieben war. — Langsame Reduktion erwies sich in allen Fällen günstiger, als durch Jodkalium und Jodkalium + Soda beschleunigte. Bei gewöhnlicher Temperatur versilberten sich, wie schon oben erwähnt, am besten jodkaliumhaltige Lösungen, weil Jodkalium schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Wachstum der Keimanflüge bewirkt. Doch wurden die Beschläge nie so dicht, daß sie als Spiegel angesprochen werden durften.

Photochemische Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen.

Eine oligodynamische Metallwirkung in der Natur.

Von Richard Emmlander (Eichstätt).

(Eingegangen am 8. Juli 1920.)

Unmittelbar veranlaßt wurde die vorliegende Mitteilung durch H. Bechhold's Studie „Die Löslichkeit schwerlöslicher Silberverbindungen, demonstriert an ihrer keimschädigenden Wirkung“¹⁾, in der Bechhold an Hand äußerst geschickter Versuchsanordnung einwandfrei nachweist, daß geringste Spuren von Silber und seinen sowie anderen Salzen eine auffallende antibakterizide Wirkung ausüben.



Eine ebenso sinnfällige Beobachtung machte ich auf den Hausdächern in meiner Heimat, Eichstätt an der Altmühl in Bayern. Diese anmutige Stadt liegt im fränkischen Jura in nächster Nähe von Solnhofen, woher die Lithographiesteine stammen. In dieser Gegend hat sich²⁾

eine höchst eigenartige Dachdeckungsart erhalten, die Eindeckung mit Plattenkalk. Das geologische Vorkommen des Plattenkalkes in der hier vorhandenen Menge und Güte ist auf ganz wenige Fundstellen der Erde beschränkt, außerdem erschwert das hohe Gewicht der Platten besonders heutzutage eine Anwendung derselben in größerer Entfernung vom Fundort. Dieser Plattenkalk bildet die jüngste und bei der im wesentlichen ungestörten Lagerung die oberste Abteilung des Weißjura (Malm



oberer Jura). Vor den anderen Jurakalken sind die dieser Malmbildung angehörigen Gesteine durch ihre in verschiedener Stärke wohl ausgebildete regelmäßige Schichtung ausgezeichnet. Die einzelnen Schichten lassen sich leicht voneinander trennen; sie kommen in Stärke von Papierdicke bis etwa 5 cm vor, die durchschnittliche Stärke beträgt 5—15 mm. Diese in den verschiedensten Größen anfallenden Platten dienen entweder in der Form, in

¹⁾ Kolloid-Zeitschr. 25, 158—161 (1919).

²⁾ Zitiert nach „Das Kalkplattendach im Altmühlgebiete“ von Oberregierungsrat H. Ullmann (Bayer.

Heimatschutz, Monatsschr. des bayr. Landesvereins für Heimatschutz in München, Ludwigstr. 14).

der sie aus dem Bruche kommen (genannt „Legschiefer“) oder in regelmäßig zugerichteten Formen (genannt „Zwicktaschen“) als Dachdeckungsmaterial. Die Plattenkalksteine bestehen aus fast reinem Kalkkarbonat, mit geringen Beimengungen von Dolomitspat. In trockenem Zustande tritt das Abgleiten übereinander gelegter Platten je nach der Rauigkeit der Oberfläche bei einem Neigungswinkel von $36-39^\circ$ ein. Aus diesen Eigenschaften des Baustoffes entstand die Art der Verwendung zur Dacheindeckung. Die unregelmäßige Form, Größe und Stärke der Platten erfordert zur Abdichtung der Dachhaut ein mehrfaches Uebereinanderschichten zur Verdeckung der klaffenden Stöße zwischen den Platten, und macht die künstliche Befestigung durch Haken oder Nägel nahezu unmöglich. Die zur Ableitung der Niederschläge erforderliche geneigte Lage der Platten muß unter der Grenze des Gleitwinkels bleiben. Daraus ergibt sich die allgemein übliche Neigung der Dachfläche von etwa 30° und die Auflagerung der Platten in 4—6 Schichten.

Die Oberfläche dieser Dächer nimmt mit der Zeit eine graue Farbe an, die in allen Tönen von gelbgrau bis dunkelblaugrau schwankt; gelbliche und rötliche Flechten, sowie dunkelgelbgrüner bis schwarzbrauner Moosansatz geben der Eindeckung eine farbenschöne Patina. Wie aus bestehenden Abbildungen (nach Photographien!) ohne weiteres ersichtlich ist, wird dieser gleichmäßig blauschwarze Ueberzug hier

durch blendendweiße Striche unterbrochen; diese Streifung tritt nur dort auf, wo über den Dächern elektrische nicht isolierte Leitungsdrähte (Kupfer!) hinziehen. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte nicht schwer sein. Bei Regenwetter sammelt sich an den Leitungsdrähten Regenwasser an, das von dem Kupfer Spuren in irgendwelcher Form (wahrscheinlich kolloid!) zur Lösung bringt, die dann in Tropfen auf das Dach niederfällt. Hier wird sich das Kupfer in den Flechten durch Adsorption anreichern und deren Wachstum hemmen bzw. zurückdämmen, so daß die blendendweiße Oberfläche des Plattenkalksteines wieder in Erscheinung tritt. Eine gewöhnliche Desinfektionswirkung scheint hier kaum vorzuliegen, denn dazu reichen die Spuren von Kupfer sicher nicht aus. Es wird sich hier jedenfalls um kolloid gelöstes Kupfer bzw. Kupferverbindungen handeln, da ein Diffundieren derselben nicht so scharfe Linien ermöglichen würde. Betrachtet man die Bechhold'schen Bilder³⁾ genau, so fällt die Anhäufung von Bakterien am Rande der keimfreien Zone auf; es bildet sich gewissermaßen ein Wall von Bakterien um die keimfreie Zone, so daß man zu der Ansicht kommen kann, daß die Bakterien aus der keimfreien Zone gleichsam hinausgeschoben werden oder vielleicht durch elektrische Abstoßung des kolloid gelösten Metalles an die Grenze von dessen Wirkungsbereich gedrängt werden. —

³⁾ H. Bechhold, loc. cit.

Die Bestimmung der Kolloidladung.

(Bemerkungen zur Arbeit Bethe's.)

Von Rudolf Keller (Prag).

(Eingegangen am 19. August 1920.)

A. Bethe hat vor kurzem in der „Kolloid-Zeitschrift“¹⁾ eine Arbeit über Ladung und Umladung von Farbstoffen veröffentlicht, in der er in einer Anmerkung auf meine Versuche über diesen Gegenstand zu sprechen kommt. Da es sich um ein Kapitel handelt, das von grundsätzlicher Bedeutung für die Kolloidchemie ist, so sei es gestattet, an Bethe's Äußerungen einige Gegenbemerkungen zu knüpfen.

Zunächst findet Bethe meine angebliche Behauptung, daß die Wanderungsrichtung aller Farbstoffe nur von der Reaktion der Flüssigkeit abhängt, für den von ihm untersuchten Bereich als zu weitgehend. Offenbar hat er

meine Bemerkung übersehen, „daß meine Regel nicht für alle Fälle gilt. Man trifft alle möglichen Uebergänge zwischen . . . Permanganat, das vollkommen dissoziiert und sein Farbanion zur Anode entsendet und . . .“ usw. Dann sagt Bethe, mein Versuchsverfahren scheine ihm „auch wenig geeignet zu sein, zu klaren Resultaten zu führen“. Auch in diesem Punkt bin ich im großen und ganzen der Meinung dieser Kritik und schrieb kürzlich selber²⁾, daß „dieses Verfahren naturgemäß nur für ganz grobe Vorversuche qualitativer Art ausreicht“. Ich akzeptiere also gerne die Tatsache, daß Bethe's Verfahren, das im wesentlichen dieselben

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 27, 13 (1920).

²⁾ Biochem. Zeitschr. 107, 49 (1920).

Resultate, nur quantitativer und ausführlicher, zutage fördert, im allgemeinen große Vorzüge hat gegenüber dem von mir angewandten. In dem besonderen Fall teilweiser ionendisperser Farben liegt jedoch die Sache anders.

Die Differenz der Methodik liegt hier in der Grundanschauung über das Kolloidphänomen, namentlich über den Einfluß des Dispersitätsgrades, oder mit einem anderen Wort: der Größe der Korpuskeln, auf die chemischen und elektrischen Eigenschaften der Kolloide. Wenn man eine Farbstofflösung behandelt, hat man sich stets vor Augen zu halten, daß diese aus großen und kleinen Korpuskeln zusammengesetzt ist, zumal in konzentrierteren Lösungen, und daß man gewöhnlich alle Grade der Zerteilung von der groben Suspension über die gewöhnliche Kolloidgröße bis herab zu ganz feinen molekulardispersen und ionendispersen Dispersionen, sogenannten „echten“ Lösungen, vor sich hat. Daß in rein molekulardispersen oder dissoziierten verdünnten Lösungen das gefärbte Farbstoffkation zur Kathode wandert, das sollte doch wohl für keinen Leser der „Kolloid-Zeitschrift“ etwas Neues sein, hoffentlich wird auch keinem Autor zugemutet, daß er diese altbekannte Tatsache vergessen hat. Für die „Kolloid-Zeitschrift“ ist es jedoch in erster Reihe von Interesse, wie sich die nicht dissoziierten, wie sich die kolloiden Teile der Versuchsfüssigkeit verhalten; die Aufgabe solcher Experimente besteht also darin, die kolloide Phase der Lösungsgemische möglichst rein zu fassen und an praktischen Beispielen zu demonstrieren, daß Wo. Ostwald's Leitgedanke von dem grundlegenden Einfluß des Zerteilungsgrades auf alle Reaktionen Farbstoff mit gemischten Korpuskelgrößen zutrifft. Im Methylenblau haben wir also ein Beispiel vor uns, daß ein und dieselbe chemische Verbindung in ganz verdünnten Lösungen trotz Alkalizusatz zur Kathode³⁾ wandert, in etwas gröberer Dispersion aber — bei Bethé teilweise, bei mir ganz — zur Anode.

Naturgemäß habe ich auch Versuche mit ganz verdünnten Lösungen in U-Röhren unternommen. Es schien mir jedoch, um mit Bethé zu sprechen, daß „dieses Versuchungsverfahren wenig geeignet ist, zu klaren Resultaten zu führen“, wenigstens was die kolloide Phase der Farbstoffe betrifft (denn die Erscheinungen der ionendispersen Stromwirkungen sind, wie gesagt, längst gründlich untersucht und bekannt).

³⁾ Nach einer privaten Mitteilung von Prof. Michaelis.

Wer jemals in U-Röhren Farbstoffe hat wandern lassen, wird mir bezeugen, daß die Wanderungsrichtung damit schwer eindeutig festgestellt werden kann. Daß Bethé trotz dieser Schwierigkeiten größtenteils richtige Resultate auch für die Kolloide erlangt hat, ist ein Beweis für die ungewöhnliche experimentelle Meisterschaft dieses Forschers. Aber auch Bethé gibt in seiner Arbeit an, daß in zahlreichen Fällen der Farbstoff nach beiden Seiten wanderte, offenbar der dissoziierte entgegengesetzt wie der kolloide Teil der Lösung. Wenn man sich damit vertraut gemacht hat, wie wichtig es ist, auf den Dispersitätsgrad zu achten, eine Vorsicht, die einige der bekanntesten Kolloidforscher grundsätzlich aus theoretischer Voreingenommenheit ablehnen, so wird man verstehen, weshalb ich ein bewußt rohes Verfahren mit dicken Farbstoffschlieren den feinen Wanderungsapparaten in gewissen Fällen vorziehe. Nur dieses Verfahren gibt die Möglichkeit, die grobdisperse Phase nahezu isoliert in die Stromlinien zu bringen. Ich verdanke dieses einfache, aber für die Kolloidphase aufschlußreiche System dem Mechaniker Woborschil des deutschen physiologischen Universitäts-Instituts in Prag. Vorher hatten wir auf alle mögliche Weise probiert, klare Wanderungsrichtungen herauszubringen; die Wanderungsrichtung war aber zu meist undeutlich und stimmte nicht mit den biologischen Kontrollen, während die Uebereinstimmung jetzt tadellos ist. Für qualitative Kolloidversuche ist das System Woborschil allen komplizierteren Apparaten mit verdünnten Lösungen überlegen. Dieses System hat zuerst die verbreiteten Irrtümer über Farbstoff-Kataphorese widerlegt.

Bethé erwähnt, daß ich es mit Umladungserscheinungen zu tun gehabt hätte. Naturgemäß ist es mir nicht unbekannt, was in allen Kolloidhandbüchern als „Umladung“ bezeichnet wird und ich habe den Zusammenhang mit den „Umladungen“ der nicht gefärbten Kolloide ausdrücklich hervorgehoben. Wenn ich jedoch diese und andere Ausdrücke der üblichen Terminologie zu vermeiden suche, so geschieht dies mit der Absicht, die Beschreibung von Tatsachen möglichst hypothesenfrei zu geben. Der Ausdruck „Umladung“ entstammt den Hypothesen über die Messung der Säurestärke. Es erscheint mir unstatthaft und in jedem Falle überflüssig, die Definition des Säuregrades durch Wasserstoffionen auf grob heterogene Dispersionen von Kolloiden anzuwenden. Wir haben hier vor uns große Korpuskeln von Millionstel

Millimeter Durchmesser, die mit Ionen von Milliardenstel Millimetern Durchmesser kaum chemische Verbindungen von stöchiometrischem Charakter eingehen können, die in Gewicht und Raumerfüllung im Verhältnis von vielleicht 1 000 000 000:1 stehen müßten. Ueber diesen Gegenstand habe ich mich ausführlicher verbreitet in einer im Erscheinen begriffenen Schrift „Elektrohistologische Untersuchungen an Pflanzen und Tieren“⁴⁾. Hier möchte ich nur sagen, daß kolloide Korpuskeln von einer gewissen Größe aufwärts als vorwiegend chemisch neutral gedacht werden sollten und daß sie in einer sauren (also elektronegativen) Lösung ohne weiteres positiv erscheinen, in einer basischen (also elektropositiven) Lösung negativ. Ist es wirklich notwendig, eine „Umladung“ von Neutralkolloiden in so einfachen Fällen anzunehmen?

Es läßt sich nicht verkennen, daß gegenwärtig nicht nur Bethe, sondern die große Mehrheit der Forscher, unter ihnen führende Namen wie Jaques Loeb, Sörensen, Michaelis, neuestens auch Wo. Pauli es vorziehen, kolloide Vorgänge konstitutionschemisch und ionenchemisch zu deuten. Trotzdem scheint es mir, daß die experimentellen Tatsachen der angewandten Kolloidchemie zusammen mit den Fortschritten der Elektronenphysik in einigen Jahren diese gegenwärtig herrschende Anschauung als einen Irrtum erweisen werden, wodurch sich naturgemäß auch die Methodik ändern wird.

Bei diesem Anlasse möchte ich mitteilen, daß die Fortsetzung meiner Versuche über Kolloidladung der Farbstoffe eine neue Fehlerquelle der Uhrglas-Durchströmung wahrscheinlich gemacht hat, nämlich den einseitigen Gasdruck auf der Kathodenseite (2 Wasserstoff-Volumina gegen 1 Sauerstoff-Volumen auf der Anodenseite), wodurch es als möglich erscheint, daß die „schwach anodische“ Wanderungsrichtung neutraler Farben durch den Gasdruck mechanisch herbeigeführt oder beeinflußt worden wäre. In diesem Punkte also möchte ich meine Resultate nicht als endgültig ansehen. Hingegen hat sich die Nichtübereinstimmung des Eisenhydroxydsols mit der neuen Kapillarregel, über die in meiner jüngsten Mitteilung in der „Kolloid-Zeitschrift“⁵⁾ berichtet worden ist, befriedigend aufgeklärt und etwa 30 neue Farbstoffe sich vollkommen den Regeln entsprechend im Fließpapier und im biologischen Präparat verhalten. Auch die neuen

Experimente nach System Woborschil brachten lauter Uebereinstimmungen hinsichtlich der Dispersionsmittel von niedrigerer Dielektrizitätskonstante.

Was Metallhydroxydsole anbelangt, die offenbar auch Fichter und Sahlbom 1910 zu der Aufstellung ihrer irrthümlichen Regel über das Zurückbleiben positiver Kolloide beim kapillaren Aufstieg veranlaßt haben, so war diesen Autoren noch nicht bekannt, was heute unbestritten ist, daß auch diese Kolloide ebenso wie Eiweiß, Zucker, die kolloiden Teerfarben in alkalischen Lösungen anodisch wandern, ferner nicht, daß auch Ionendispersoide sich im Fließpapier in Kationen und Anionen zerlegen, wobei die ersteren vorauswandern. Diese Tatsache wurde an der Zerlegung von Schwefelsäure schon 1884 von John Ury Lloyd (in einer amerikanischen Fachzeitschrift veröffentlicht) beobachtet, welche Arbeit 1916 in den „Kolloidchemischen Beiheften“ ausgegraben worden ist. Lloyd hat auch schon Photographien von Eisensolen veröffentlicht, welche zeigen, daß konzentriertes Sol in saurer Lösung (kathodisch) mit dem Wasser aufsteigt, während verdünntes, je nach dem Verdünnungsgrad, zurückbleibt. Mit dem Verdünnungsgrad wird naturgemäß die Säuerung schwächer, so daß sie von der Alkaliproduktion des kapillaren Aufstieges früher überwunden wird. Man hat also bei verdünnten kathodischen Solen, die im Reagensglas deutlich positiv sind, beim Ansaugen in Fließpapier mit einer „Umladung“ nach dem üblichen kolloidchemischen Ausdruck zu rechnen⁶⁾. Bei starker Verdünnung müssen demnach alle Kolloide, auch die kathodischen, im Papier einen Wasserrand zeigen. Nicht nur Eosin zeigt stark verdünnt diese Erscheinung (schon von L. Pelet-Jolivet⁷⁾ an Eosin und anderen sauren, kathodischen Farbstoffen beobachtet), auch Ammonpikrat und sogar reine Pikrinsäure, also eine stark molekular-disperse, stark saure Farbe bleibt, genügend verdünnt, im Fließpapier zurück. Meine Fließpapierregel stimmt jetzt bei sämtlichen über 100 untersuchten Teerfarben und etwa zehn anorganischen Kolloiden.

⁶⁾ Die Verschiebung der Ladung nach der anodisch wandernden Seite durch Ansaugen in Fließpapier wurde zuerst beobachtet von Malarski, nach „Kleines Praktikum der Kolloidchemie“ von Wo. Ostwald und Wolski (Dresden, Steinkopff 1920), 72; siehe auch Koll.-Zeitschr. 23 (1918).

⁷⁾ L. Pelet-Jolivet, Theorie des Färbungsprozesses (Dresden 1910).

⁴⁾ Prager Verlags-Gesellschaft m. b. H. (Prag-Smichov 1920).

⁵⁾ Koll.-Zeitschr. 26 (1920).

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Gerlach, W., u. W. H. Westphal, Ueber positive und negative Radiometerwirkung. (Verh. d. Deutsch. physikal. Ges. 21, 218, 1919.)

In einem gewissen Druckbereich versagt die übliche Radiometertheorie, weil hier der Ausschlag ein umgekehrter (negativer) wird. Eine innere Beziehung zu der von F. Ehrenhaft beobachteten negativen Photophorese erscheint noch zweifelhaft. R. E. Lg.

Loeb, J., Ueber die Ursache des Einflusses der Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch Kolloidmembranen. I. (Journ. of General Physiol. 2, 387, 1920.)

Schlußfolgerung aus weiteren Versuchen, daß bei der Trennung von reinem Wasser durch eine Kolloidmembran von einer Elektrolytlösung die durch freie Osmose bedingte Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers in die Lösung beschleunigt wird durch das Ion, welches umgekehrte Ladung besitzt, wie die wässrige Phase der elektrischen Doppelschicht. Und umgekehrt. R. E. Lg.

Lemon, H. B., Aenderungen in der Adsorptionsgröße für Luft, welche zurückzuführen sind auf die Größe der Hitze. (Proc. of the Nat. Acad. of Sc., Washington 5, 291, 1919.)

Großer Einfluß der Karbonisierungs- und Entgasungstemperatur der Kokosnußkohle. R. E. Lg.

Lemon, H. B., u. K. Blodgett, Die relative Adsorption von O_2 - N_2 -Gemischen durch Kokosnußkohle. (Proc. of the Nat. Acad. of Sc., Washington 5, 289, 1919.)

Die Kokosnußkohle war bei 582° im luftverdünnten Raum entgast worden. O_2 und N_2 erschweren gegenseitig ihre Adsorption. Absatzweiser Zutritt des Gasgemisches vermindert die Adsorption. R. E. Lg.

Arbeiten über allgemeine Kapillarchemie.

Michaelis, L., u. P. Rona, Die Adsorbierbarkeit der oberflächenaktiven Stoffe durch ver-

schiedene Adsorbentien sowie ein Versuch zur Systematik der Adsorptionserscheinungen. (Biochem. Zeitschr. 102, 268, 1920.)

Die Adsorption der wässrig gelösten höheren Alkohole läßt sich stalagmometrisch bis zum n-Octylalkohol nachweisen. Aus n-Decylalkohol bildet sich beim Schütteln mit Wasser eine sehr beständige Emulsion, welche geringere Oberflächenspannung als Wasser besitzt. Die wirkliche Lösung ist so außerordentlich verdünnt, daß stalagmometrisch damit nichts mehr anzufangen ist.

Nur von Kohle wird Heptyl- oder Octylalkohol in erheblichem Maß adsorbiert. Während gegenüber Methylenblau 1 g Tierkohle und 50 g Talk äquivalent sind, braucht man bei den Alkoholen 500 g Talk statt 1 g Kohle. Die Wirkung des Schwefels ist derjenigen des Talks annähernd vergleichbar. Von Kaolin würde man für die Alkohole einige 1000 g brauchen. (Bei Methylenblau nur 12 g.) Die Adsorption auf Osmosil und Kieselguhr ist zweifelhaft. $BaSO_4$, $CaCO_3$, MnO_2 , kolloides $Fe(OH)_3$, As_2S_3 und viele andere anorganische Stoffe sind ganz unwirksam.

So weit sich feststellen läßt, setzt sich der Umfang der Adsorption dieser Alkohole aus Kohle additiv zusammen aus dem spezifischen Adsorptionsvermögen des Adsorbens und der spezifischen Adsorbierbarkeit des Adsorbendum. Die Gesamterscheinung dieser Form der Adsorption ist also unspezifisch. — (Siehe untenstehende Tabelle.)

Beispiel für I: Kohle — Octylalkohol.

Beispiel für II: Kohle — NaCl oder Methylenblaulchlorid. Tritt praktisch nur in Form der „äquivalenten Ionenadsorption“ in Erscheinung.

Beispiel für III: Talk — Octylalkohol. Meist nur spurenweise Adsorption.

Beispiel für IVa: SiO_2 — Methylenblaulbase.

Beispiel für IVb: Basisches $FeCl_3$ + Pikrinsäure = Eisenpikrat + HCl.

IVc 1 und IVd 1: Wenn das Salz als Ganzes adsorbiert wird. Bisher nicht beobachtet.

IVc 2: Wenn die Adsorption zu einer Hydrolyse des Salzes führt. Nur selten vorkommend, und zwar

System der Adsorption echt gelöster Stoffe:

	Adsorbens	Adsorbendum	
I	nicht ionogen	nicht ionogen	„Einfache apolare Adsorption“
II	„	ionogen	„Apolare Ionen-Adsorption“
III	ionogen	nicht ionogen	„Kombinierte apolare Adsorption“
IV	„	ionogen	„Polare Adsorption“
IVa	Säure	Base	Oder umgekehrt
IVb	Salz	Säure oder Base	„Austauschadsorption“ A
IVc	Säure oder Base	Salz	1. „Apolare Adsorption“ oder 2. „Hydrolytische Adsorption“
IVd	Salz	„	1. „Apolare Adsorption“ oder 2. „Austauschadsorption“ B

nur dann, wenn das entstehende Salz an Unlöslichkeit mit der freien Säure wetteifert. Beispiel: Mangandioxyd (als Anhydrid der manganigen Säure) + NaCl = unlösliches Natriummanganit + HCl.

Beispiel für IVd 2: Kalziumsilikat + Methylenblaulorid = Methylenblausilikat + CaCl_2 .

[Nach Ansicht des Referenten dürften die rein chemischen Auffassungen der Beispiele für IVa und IVd 2 der Mehrzahl der Kolloidforscher vorläufig noch nicht zusagen.] R. E. Lg.

Meißner, F., Ueber den Einfluß der Zerteilung auf die Schmelztemperatur. (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 110, 169, 1920.)

Pawlow's Angaben (Koll.-Zeitschr. 7, 37, 1910) bedürfen mancher Korrekturen, weil er das jetzt von Tammann darüber Gesagte unberücksichtigt ließ. Pawlow will nachgewiesen haben, daß der Dampfdruck kleiner Kristalle höher ist als derjenige von großen. In einer kleinen Kammer mit verschiedenen großen Kristalltrümmern verschwanden bei einer zwischen 13 und 15° schwankenden Temperatur die kleinen Kristalle. Meißner erklärt: Dieses ist nur durch Temperaturschwankungen bedingt, nicht möglich bei Isothermie. Bei Temperatursteigerung verlieren die kleineren Kristalle durch Verdampfung relativ mehr Substanz. Bei der Abkühlung verdichtet sich diese auf den kühler gewordenen Kristallen an der Kammerwand. Auch die von Pawlow als Nebelbildung bezeichnete Erscheinung am Salol bedarf eine andere Deutung. Das von Pawlow angeblich mikroskopisch beobachtete raschere Schmelzen von kleineren Saloteilchen ist zurückzuführen auf Formänderungen der Teilchen dicht unter der Schmelztemperatur, die nichts mit Schmelzen zu tun haben. Die kleinsten von Pawlow benutzten Saloteilchen hatten 8 μ Durchmesser. Damit hatte er jedoch das Gebiet noch nicht erreicht, in welchem der Dispersitätsgrad wirklich den Schmelzpunkt beeinflusst.

Nach der Tammann'schen Methode stellt Meißner bei Salol, Azetanid, Myristinsäure, Elaidinsäure, Glaubersalz bei 0,8 μ Kristalldicke einen etwas (ca. 0,5°) niedrigeren Schmelzpunkt fest als bei den dickeren Stellen. R. E. Lg.

Müller, E., u. A. Riedel, Ueber den Einfluß verschiedener Metalle auf die Zersetzung des Natriumamalgams durch Wasser. (Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 104, 1920.)

Die starke katalytische Wirkung der Ferrolegierungen des Cr, Mo, Vd, W hierauf beruht auf einer durch Inlösengehen und Wiederabscheiden bedingten selbsttätigen Oberflächenvergrößerung. R. E. Lg.

Ryd, S., Ueber die Löslichkeit des Kaseins in verdünnten Kochsalzlösungen und ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration. (Arkiv f. Kemi 7, Nr. 1, 1917.)

Bei der Titration des im überschüssigen NaOH gelösten Kaseins mit HCl tritt Opaleszenz auf, wenn der isoelektrische Punkt erreicht wird. Der Anschauung, daß Kasein Elektrolyten adsorbiert, ist Verf. abgeneigt. R. E. Lg.

Tammann, G., Ueber eine Methode zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer Kristalllamelle von der Dicke. (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 110, 166, 1920.)

Der Einfluß des Dispersitätsgrades eines kristallinen Körpers auf seinen Schmelzpunkt ist je nach der Zerteilungsart sehr verschieden, je nachdem man ihn nach seinen Gleitebenen in verschiedene Lamellen

zerlegt oder durch Pulvern, Zertrümmern unregelmäßige Partikel daraus herstellt. Der Einfluß hängt ab von der Zerteilungsarbeit. Da in letzterem Fall die Bruchflächen ganz unregelmäßig sind, ändert sich die Zerteilungsarbeit der Elemente dieser Flächen von Element zu Element mit den elastischen Kräften. In diesem Fall ist die Zerteilungsarbeit für Körner gleicher Größe eine verschiedene und damit der Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Schmelzpunkt ein recht unbestimmter. Um dieses zu vermeiden, erzeugt Tammann eine Lamelle des Kristalls von variabler Dicke zwischen einer Platte und einer Zylinderlinse durch Kristallisation. Dann erzeugt er ein Temperaturgefälle, wobei die Berührungslinie der Platte und der aus Glas bestehenden Zylinderlinse senkrecht zu den Isothermen in der Platte verläuft. R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Bach, N., Das Flockungsvermögen einiger Elektrolyte. (Journ. de Chimie physique 18, 46, 1920.)

Eine Art Nephelometrie zu dessen Bestimmung: Die Anzahl ccm Normallösung des Elektrolyten, welche zur Herbeiführung eines bestimmten Trübungsgrades in einer bestimmten kolloiden Lösung notwendig sind, werden als die „Opazitätszahl“ dieses Elektrolyten bezeichnet. Auch hierbei zeigen sich die bekannten Ionenreihen. R. E. Lg.

Bradford, S. C., Adsorptionsschichtungen in Gelen. II. (Biochem. Journ. 11, 14, 1917.)

Vgl. Koll.-Zeitschr. 22, 106 (1918.) Die hier vortragene Theorie wird auch auf eine Anzahl anderer rhythmischer Fällungen, z. B. derjenigen des PbJ_2 in Agar-Gallerte (nach Hatschek) angewandt. Von großer Bedeutung ist die Anzahl der entstehenden Kristallisationskeime. R. E. Lg.

Bradford, S. C., Adsorptionsschichtungen in Gelen. III. (Biochem. Journ. 14, 29, 1920.)

Erwähnung einer Theorie der rhythmischen Fällung in Gelen von Rayleigh (Phil. Mag. 38, 738, 1919), welche derjenigen von Wi. Ostwald ähnlich ist, und deshalb zu Gunsten der Adsorptionstheorie des Verf. abgelehnt wird. Weitere Stützen für letztere und gegen die Uebersättigungstheorie werden angeführt. R. E. Lg.

Fernau, A., Ueber die Wirkungen der Radiumstrahlung auf Rohrzucker und Agar. (Biochem. Zeitschr. 102, 246, 1920.)

Die Viskosität einer 0,1prozentigen Agarlösung bei 35° geht bei viertägiger Radiumbestrahlung fast auf diejenige des Wassers zurück. Die nun stark reduzierte Wirkung auf Fehlinglösung macht eine hydrolytische Spaltung in Galaktose und Arabinose wahrscheinlich. Handelt es sich um eine direkte Wirkung oder ist sie bedingt durch die bei der Radiumbestrahlung von Flüssigkeiten immer zustande kommende H_2O_2 -Bildung? Verf. neigt auf Grund der Beobachtungen an Zuckerlösungen zu ersterer Ansicht. R. E. Lg.

Fricke, R., Ueber die hydrolytische Spaltung der Alkalialuminate und über Methoden zur Hydroxylionenbestimmung von konzentrierten Alkalilaugen. (Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 129, 1919.)

Die sogenannte „kristallinische“ Tonerde ist meist nicht kristallin. Je nach ihrem Alter besitzt sie verschiedene Eigenschaften. Die Intensität der Alterung ist proportional der OH-Ionenkonzentration der über

der Tonerde stehenden Alkalilauge. Unter gewissen Bedingungen kann auch die Alterung durch Dehydratation bedingt sein. — Im Gegensatz zu den Angaben von Allan und Rogers (Am. Chem. Journ. 24, 304, 1900) enthalten alte Aluminatlösungen viel kolloide Tonerde, und zwar je nach der Konzentration in verschieden „alter“ Form. — Der Bayer'sche Ausrührungsprozeß erklärt sich im wesentlichen durch die beschleunigte Koagulation eines fein verteilten und gut peptisierten $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ -Sols durch Einführung von Koagulationszentren in Form der eingeführten „kristallinischen“ Tonerdeteilchen. R. E. Lg.

Arbeiten über Methoden, Apparate und Analyse.

Kolthoff, J. M., Ueber die Titration der Chloride nach Volhard. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 56, 568, 1918.)

Wird Silberhaloid in salpetersaurer Lösung mit einem Ueberschuß von Silber gefällt, so werden etwa 0,7 Proz. Äquivalente Silber vom Niederschlag adsorbiert. Darauf muß bei der Einstellung der Rhodanlösung Rücksicht genommen werden. R. E. Lg.

Lamb, A. B., P. W. Carleton u. W. B. Meldrum, Die Bestimmung von Chlor mit dem Nephelometer. (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 42, 251, 1920.)

Zur Bestimmung von Dichloräthylsulfid (einem Kampfgas) in der Luft. Da dieses in Alkohol aufgefangen werden mußte, konnte nicht die AgCl -Nephelometrie von Richards und Wels in wässriger Suspension angewandt werden. — Das Maximum der Trübung des in einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol verteilten AgCl wird erreicht durch halbstündiges Erwärmen auf 40°. Man muß die opaleszente Flüssigkeit vor Tageslicht bewahren, da sie darin (im Gegensatz zu den Angaben von Wels über die wässrigen Suspensionen) unbeständig ist. R. E. Lg.

Schwarz, R., u. B. Rolfes, Die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen mittels Permanganat. (Chemiker-Ztg. 43, 51, 1919.)

Zusatz von kolloider SiO_2 vermindert dabei den Permanganatverbrauch. Nach Ansicht der Verf. durch Ausschaltung der Nebenreaktion des Permanganats auf die Salzsäure und das Quecksilberchlorür. Aus den gleichnamigen Diskussionen darüber von L. Brandt, (ibid. 373 u. 394), Dittler (ibid. 262) und Schwarz (ibid. 499) scheint hervorzugehen, daß die sonst nur sehr langsam vor sich gehende Wirkung des atmosphärischen bzw. in Wasser gelösten Sauerstoffs auf die Ferrosalzlösung durch die Reaktion Permanganat-Ferrosalz bei Gegenwart von SiO_2 -Hydrosol katalytisch beschleunigt wird. R. E. Lg.

Tausz, J., u. N. v. Putnoky, Ueber die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen mittels Palladiumschwarzes. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 52, 1573, 1919.)

Das Palladiumschwarz wird besonders aktiv, wenn man dem Palladiumhydroxyd gerade nur so viel Ameisensäure zusetzt, wie zur Reaktion nötig ist. R. E. Lg.

Windisch, W., u. W. Dietrich, Ueber das Puffersystem primäres Phosphat — Bikarbonat — freie Kohlensäure an Stelle des Puffersystems primäres Phosphat — sekundäres Phosphat. (Biochem. Zeitschr. 102, 141, 1920.)

Schlußfolgerungen aus den Titrationsversuchen mit Eucupinbichlorhydrat als oberflächenaktivem Indikator: K_2HPO_4 ist stärker alkalisch als KHCO_3 . Denn äquivalente Mengen rufen bei K_2HPO_4 eine größere Veränderung der Oberflächenspannung hervor als bei KHCO_3 . Als saurer Körper wirkt KH_2PO_4 nicht auf den Indikator ein. — Es ist nicht möglich, daß K_2HPO_4 in einer Lösung vorhanden ist, die freie H_2CO_3 in Ueberschuß enthält: Ein System KH_2PO_4 — K_2HPO_4 geht durch einen solchen H_2CO_3 -Ueberschuß über in ein System KH_2PO_4 — KHCO_3 — H_2CO_3 . [Ref. bemerkt zu seiner Ossifikationstheorie: In zahlreichen lebenden Geweben sind die Bedingungen zu einer Kalkfällung also nicht gegeben.] R. E. Lg.

Arbeiten über Mineralogie und Agrikulturchemie.

Bräuhäuser, M., Das Basaltuffmaar am Rauberbrunnen. (Jahresber. u. Mitt. d. Oberrhein. geolog. Vereins 8, 37, 1919.)

„Die Erklärung der Bohnerzbildung durch Auflösung einiger Gesteinsbänke und nachfolgende kolloide Umsetzungen, Diffusionen im zuvor entkalkten Verwitterungslehm ist im Muschelkalkgebiet geologisch und bodenkundlich möglich.“ Anders im Gebiete der reinsten Kalke der Hochalb. „Die Analysen ergeben im Gestein der Weißjura-Schichten der Hochalb häufig eine solch geringe Beimengung der im Bohnerz und Bohnerzton angereicherten Verbindungen von Eisen, Phosphorsäuren u. a., daß die rechnerische Herleitung ihrer Entstehung lediglich durch Konzentrations- und Diffusionsvorgänge in letzteren, bei chemischer Auflösung am Ort zurückgebliebenen Verwitterungsrückständen des Weißjurakalkes nicht ausreichen will.“ Deshalb wird an die Möglichkeit späterer Zufuhr gedacht. R. E. Lg.

Marcusson, J., Die Vorstufen der Asphalte und Kohlen. (Chem.-Ztg. 44, 43, 1920.)

Jetzt allgemeine Annahme, daß die natürlichen Asphalte meist entstanden sind aus Erdöl durch Verdunsten der leicht siedenden Anteile und Umwandlung des Zurückbleibenden durch Polymerisation, Kondensation, Oxydation und Einwirkung von S. — Als charakteristisches Bindeglied zwischen Erdöl und Asphalt hat man die Polynaphthensäuren und Asphaltogensäuren anzusehen.

Auch bei der Kohlebildung aus pflanzlichem Material findet man als Bindeglied eine Säure, die der Asphaltogensäure im chemischen Verhalten nahekommt: die Huminsäure. Deren Bindung von Basen ist nicht auf Adsorption zurückzuführen. Vielmehr handelt es sich um eine wahre Säure. Bei der Behandlung von Huminsäuren mit überhitztem Wasserdampf verwandelt sie sich in einen neutralen Körper, der sich gegen chemische Agenzien der Braunkohle ähnlich verhält und dieser auch in der Elementarzusammensetzung entspricht. Entsprechend der Ueberführung der Asphaltogensäure in neutrale Asphalte verläuft auch diese Reaktion unter Abspaltung von H_2O und CO_2 . — Bemerkenswert ist, daß die Natur in beiden Fällen trotz der Verschiedenartigkeit des Materials gleiche Wege einschlägt. R. E. Lg.

Ransome, F. L., Die Kupferlagerstätten von Ray und Miami, Arizona. (U. S. Geol. Survey, Prof. Paper 115, 1, 1919.)

„Disseminated ore“: Ein bei uns nicht gebräuchter Ausdruck. Klingt etwa wie „disperse Lagerstätte“. Denn die sulfidischen Kupferteilchen sind stark verteilt. Primär: Aufdringen von Schwefelwasserstoff und Kupferlösung. Was jetzt abgebaut (und durch Flotation aufgearbeitet) wird, ist die Zementationszone. Hierbei entstand etwas auffallend wenig Zusammenhängendes.

Nebenbei wird ein Quarzit mit ganz wunderbaren „Diffusionsringen“ aus Eisenoxyd, welche bei der Verwitterung entstanden, abgebildet. [Es wäre angebracht, jetzt auch in Deutschland nach solchen „dispersen Lagerstätten“ zu suchen. Ref.] E. R. Lg.

Reinheimer, S., *Der Diorit von Busch bei Lindenfels im Odenwald*. (Dissert. Heidelberg 1920.)

Es wird an einem guten Beispiel die Bedeutung der Diffusion im erstarrenden Magma für die Differenzierung gezeigt. Diese kann sich sowohl auf sehr kleine wie auch auf außerordentlich große Dimensionen erstrecken. Der Unterschied zwischen einem zonenartig ausgebildeten Kristall und zwei anscheinend gesondert erfolgten Magmaergüssen ist nur graduell. R. E. Lg.

Schneiderhöhn, H., *Mineralogische Beobachtungen in den Kupfer-, Blei-, Zink- und Vanadium-Lagerstätten des Otaviberglandes, D.-S.-W.-Afrika. III.* (Senckenbergiana 2, 1, 1920.)

Bedeutung der Diffusion bei der Pseudomorphosenbildung: „Bei den Verdrängungsprozessen wird der Molekülaufbau der verdrängten Mineralindividuen nur in den seltensten Fällen auf die Molekülanordnung des neu entstehenden Minerals bestimmend wirken. Vielmehr werden in erster Linie die Grenzen der Individuen die Rolle von Diffusionsbahnen spielen. Nur wenn ein leicht spaltbares Mineral durch tektonische Kräfte schon vor der Verdrängung zerrüttet ist, werden diese Spaltspalten dann auch als Diffusionsbahnen ins Innere der Individuen fungieren. Vielleicht auch dann, wenn die verdrängende Lösung die Individuen stark selektiv in den verschiedenen kristallographischen Richtungen angreifen kann.“ R. E. Lg.

Vogel, H., *Betrachtungen über den Aufbau des Rheinischen Schiefergebirges unter besonderer Berücksichtigung eines den Hunsrück und den Westerwald spießwinklig querenden Gebirgstreifens sowie der darin auftretenden Erzlagerstätten*. (Verh. d. Naturhist. Ver. d. preuß. Rheinl. 76, 33, 1920.)

Bezüglich der Manganerzlagerstätten von Biedenkopf schließt sich Verfasser einer Auffassung von Bey-schlag an: „Von der Oberfläche aus sind die durch Verwitterung entstandenen Gele eingefüllt worden, die später wieder kryptokristalline Form annahmen und das benachbarte Gestein metasomatisch in Erz umwandelten.“ [Letzteres und auch die später beim Hunsrück erwähnte Imprägnation des Nebengesteins durch solche Gele ist natürlich nicht möglich. Das Material müßte wenigstens intermediär gelöst und damit diffusibel werden.] R. E. Lg.

Wehrhahn, R. H., *Geheimnisse des Moores*. (Naturwiss. Umschau d. Chem.-Ztg. 1920, 9.)

Infolge der durch die Moorblättchen gewaltig vergrößerten Oberfläche gibt ein Moor an den Wind mehr Feuchtigkeit ab als eine unter denselben Verhältnissen stehende Wasserfläche. Trockenlegen aller Moore kann deshalb einem Lande Steppenklimate geben. R. E. Lg.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Jordan, H. J., und H. J. Lam, *Ueber die Darmdurchlässigkeit bei Astacus fluviatilis und Helix pomata*. (Tijdschr. d. Nederl. Dierkundige Vereen. [2] 16, 281, 1918.)

Eine Hauptaufgabe der Zellen bei der Resorption wird darin erblickt, daß sie durch Umwandlung der diffusiblen Nahrungsbestandteile für ein steiles Konzentrationsgefälle und damit für eine Beförderung der Diffusion sorgen. So sorgen auch bei der O₂-Aufnahme die Atmungsfarbstoffe des Bluts für ein steiles Konzentrationsgefälle. R. E. Lg.

Ouwelen, J., *Ueber den Einfluß von Serum auf die Phagozytose von Kohle und Amylum*. I, II, III, IV. (Pflüger's Arch. 164, 457, 1916; 166, 88, 1916; 168, 372, 1917; 169, 129, 1917.)

Es werden studiert: I. Der Einfluß von Serum und Verdünnungen von Serum mit 0,9prozentiger NaCl-Lösung auf die Phagozytose von Kohle. II. Ebenso auf Stärke. III. Der Einfluß von Eiweiß und Lipiden auf die Phagozytose von Kohle und Stärke. IV. Weitere Faktoren, welche dabei eine Rolle spielen.

Die Einteilung des Phagozytose-Prozesses in zwei Stadien: 1. das Stadium der Adhäsion und Koagulation, 2. das Stadium der eigentlichen Aufnahme, ist nicht ganz richtig. Ob Adhäsion oder wirkliche Aufnahme eintreten wird, hängt nur von dem Grade der Oberflächenspannungen ab. Beide Prozesse sind von derselben Art. Will man ein Stadium der Attraktion unterscheiden, so spielen dabei möglicherweise elektrochemische Kräfte im Zusammenhang mit Oberflächenspannungen eine Rolle. R. E. Lg.

Redonnet, T. A., *Beiträge zur Theorie der Narkose*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. 84, 339, 1919.)

Beim Warmblüter findet sich bei der Narkose durch Neuronal oder Bromural die Hauptmenge des Narkotikums im Blut; mehr als im Gehirn. Man kann also nicht mehr die Lipidtheorie als quantitative Erklärung der Narkose betrachten. Wohl aber als qualitative, indem die Gehirnlipide eine größere Empfindlichkeit für das Narkotikum zeigen als andere Gewebszellen. Möglicherweise ist die von Loewe nachgewiesene Permeabilitätsänderung das maßgebende. Aber bewiesen ist das noch nicht. Dagegen könnte das Weiterfunktionieren der Leberzellen sprechen, welche ebensoviel speichern. R. E. Lg.

Arbeiten über Medizin und Pharmakologie.

Gildemeister, E., *Ueber den Einfluß erhöhter Temperatur auf die Oberflächenspannung von Bakterienaufschwemmungen*. (Centralbl. f. Bakteriol. [1] 83, 497, 1919.)

Derselbe wurde stalagmometrisch untersucht. Es zeigte erhebliche Zunahme der Oberflächenspannung: Typhus bei 80°, Pyocyaneus bei 60°. Keine nennenswerte Aenderung bis 100° bei Ruhr. Abnahme bei 80° und Zunahme bei 100° bei Friedländer. Ständige Abnahme von 50° an bei Proteus.

Bestätigung der Angaben von Porges (ibid. 40, 133, 1906) über die Agglutinabilität erhitzter Bakterienaufschwemmungen bei Typhus, Paratyphus B und Cholera. Zunahme der Oberflächenspannung und Agglutinationshemmung (und umgekehrt) gehen parallel. Aber bei anderen Bakterien kann auch eine Abnahme der Oberflächenspannung zusammenfallen mit einer Verminderung der Agglutinabilität. Auf die Aenderung der Oberflächenspannung kann es also

allein doch nicht ankommen. Die Zustandsänderungen des Bakterienprotoplasmas in ihrer Gesamtheit werden maßgebend sein für den Verlauf der Agglutination der erhitzten Bakterien. [Also indirekt eine Warnung vor zu weitgehenden Schlüssen aus den Stalagmometerversuchen allein. Ref.] R. E. Lg.

Gildemeister, E., u. K. Günther, **Ueber die Aussalzbarekeit der Bakterien durch Magnesiumsulfat.** (Zentralbl. f. Bakteriologie. 83, 391, 1919.)

Dieselbe ist nicht genügend spezifisch, um darauf (mit Liefmann) ein Unterscheidungsverfahren für die Bakterien begründen zu können. R. E. Lg.

Köhler, R., **Die oligodynamische Wirkung von Metallen auf Bakterien und höhere Pflanzen.** (Zentralbl. f. Physiologie. 34, 145, 1920.)

Aehnliche schädigende Wirkungen von Cu und Zn, wie sie Saxl bei Bakterien nachwies, auch bei höheren Pflanzen. — Dagegen blieb ein Versuch erfolglos, eine Sepsis durch intravenöse Injektion von physiologischer Kochsalzlösung, welche einige Zeit über metallischem Silber gestanden hatte, zur Heilung zu bringen. R. E. Lg.

Kuhn, F., **Das Salusil in der praktischen Medizin.** (Münch. med. Wochenschr. 64, 1641, 1917.)

Elektroosmotisch gereinigte SiO_2 hat ein starkes Absorptionsvermögen für wässrige und ölige Flüssigkeiten. Sie vermag auch Bakterientoxine zu adsorbieren. R. E. Lg.

Kühn, A., **Zur Methodik der Kieselsäuredarreichung bei Lungentuberkulose.** (Münch. med. Wochenschr. 67, 253, 1920.)

Lungentuberkulose läßt sich nach Ansicht des Verfassers durch konsequente SiO_2 -Darreichung günstig beeinflussen. Bei Benutzung von SiO_2 -reichem Tee stößt man auf Schwierigkeiten bezüglich der Dosierung. [Ist denn diese bei einem vollkommen ungiftigen Stoff von solcher Bedeutung? Ref.] Deshalb zieht er die käuflichen Silicotabletten vor, „welche einen konstanten Gehalt eiweißhaltiger kolloider SiO_2 enthalten“. Daß diese SiO_2 bei Gaben per os resorbiert wird, zeigt sich am Anstieg des SiO_2 -Gehalts des Harns. Gonnermann hat danach auch einen erhöhten SiO_2 -Gehalt des Bluts nachgewiesen. Auch subkutan oder besser intramuskulär kann man eine 0,8prozentige kolloide SiO_2 -Lösung injizieren. Temperaturerhöhungen traten danach beim Menschen nicht auf. Intravenös wurden solche Lösungen bisher nur bei Kaninchen versucht. Diese gingen danach unter dem Zeichen von Herzschwäche zugrunde. Thrombosierungen oder Lungenembolien konnten dabei nicht nachgewiesen werden. Eine beabsichtigte Kombination der oralen Gaben von kolloider SiO_2 mit Kalk und Phosphorsäure (z. B. mit Tricalcol, einem eiweißhaltigen kolloiden Trikalziumphosphat) gelang nicht. Von der SiO_2 wurden dann nur 2 Proz. resorbiert. R. E. Lg.

Matsunaga, T., **Experimentelle Untersuchungen über die bakterizide Wirkung der Metalle (Kupfer und Silber) „in vivo“.** (Zentralbl. f. Bakt. [I] 82, 311, 1918.)

Versuche mit Meerschweinchen: Eine Dosis Diphtheriebazillen, die mindestens der zehnfachen tödlichen entspricht, wird anstandslos getragen bei gleichzeitigem Einbringen von sehr feinem Silber- oder Kupferpulver in die Wunde. Ähnlich ist es mit einigen anderen Bazillen. Jene Pulver wirken in vivo viel stärker entwicklungshemmend als Metallplatten. R. E. Lg.

Patzschke, W., u. K. Jaudas, **Ueber die hämolytische Wirkung der Kohlensäure und ihrer Salze**

auf Blutkörperchen, die mit Seife und gallensauren Salzen präpariert sind. (Zeitschr. f. Immunitätsforschung 28, 368, 1919.)

Es bedeutet dies ein Beschleunigungsphänomen. — Fügt man andererseits zuerst Lösungen basischer Salze und darauf Seifenlösungen hinzu, so erfolgt eine Hemmung der Hämolyse, die wahrscheinlich auf einer Komplexbindung der Soda mit der Seife beruht. R. E. Lg.

Plaut, F., **Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen im Zitratblut bei Nerven- und Geisteskrankheiten.** (Münch. med. Wochenschr. 67, 279, 1920.)

Im Gegensatz zur Mehrzahl der Fälle von Psychopathie, Melancholie, Dementia praecox, Epilepsie erfolgt bei der Mehrzahl der Fälle von Paralyse, Lues, Arteriosklerose bei männlichen Kranken eine Beschleunigung der Erythrozyten-Sedimentierung im Zitratplasma. Diese wird durch Agglutination herbeigeführt. Die Angabe von Fahraeus (Biochem. Zeitschr. 89, 355, 1918), daß die Sedimentierung bei den Frauen durchschnittlich schneller eintritt, wird bestätigt. R. E. Lg.

Scheermesser, Ueber eine neue Herstellungsmethode zur Gewinnung reiner, hochmolekularer Eiweißabbauprodukte. (Pharmaz. Ztg. 60, 487, 494, 1915.)

Bei der gewöhnlichen langsamen Dialyse würden die Eiweißkörper zu leicht verderben. Deshalb Befreiung derselben von den Kristalloiden durch „Osmose“. Darunter wird hier eine durch Bewegung und Wärme beschleunigte Dialyse verstanden. R. E. Lg.

Uhlenhuth u. K. W. Jötten, **Beitrag zur Kenntnis der Biologie und der antigenen Wirkung der Tuberkelbazillen.** (D. Tierärztl. Wochenschr. 27, Nr. 38, 1919.)

Weitere Beweise dafür, daß die hohe Widerstandsfähigkeit der Tuberkelbazillen (selbst konzentriertem Antiformin gegenüber) bedingt ist durch ihre „Fett-Wachs“-Membran. Durch Behandlung mit Trichloräthylen kann beides beseitigt werden. R. E. Lg.

Walkhoff, **Biologische Studien über das Wesen der Zahnkaries.** (Deutsche Zahnheilkunde Heft 42, 1, 1919.)

Erörterung der Frage, ob beim durchgebrochenen Zahn Kalksalzlösungen von den Dentinkanälen aus nach der Schmelzoberfläche geschafft werden könnten, so daß dort nachträglich noch eine bessere Verkalkung erfolge. Walkhoff glaubt diesen Transport, welcher durch die Kittsubstanz des Schmelzes erfolgen müßte, abstreiten zu sollen, obgleich er eine Diffusion in der mehr organische Substanz enthaltenden Kortikalschicht der Schmelzprismen nicht abstreiten kann. Denn er führt die von Gottlieb angestellten Vitalfärbversuche mit Krapp u. a. an, wobei sich auch das Schmelzgewebe anfärben konnte. R. E. Lg.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Allen, A. W., **Fällung von Aurozyanidlösungen durch Holzkohle.** (Chem. Metall. Eng. 18, 642, 1918.)

Von den verschiedenen Theorien scheint die Adsorptionstheorie die Oberhand zu gewinnen. Die Ausbeute wächst mit der Verkleinerung der Kohle und ihrer Befreiung von okkludierten Gasen. Alkalisulfid wird noch stärker durch die Holzkohle adsorbiert. Deshalb vermag dieses das Aurozyanid zu verdrängen,

während die gewöhnlichen Lösungsmittel sie nicht ebzulösen vermögen. R. E. Lg.

Feild, A. L., **Die Viskosität der Hochofenschlacken.** (Stahl u. Eisen 37, 1123, 1917.)

Geringe Abänderung des Viskosimeters von Mar-gules (SB d. Akad. Wien 83, 588, 1881). Bei 1500° ist Hochofenschlacke dünnflüssiger als Rizinusöl bei Zimmertemperatur, aber dickflüssiger als Olivenöl.

Skopnik, A. v., **Eisenerze zur Wasserstoff-darstellung.** (Chem.-Ztg. 43, 481, 1919.)

Eine Art der H-Bereitung beruht darin, daß man in Schachtöfen Wassergas durch glühende Eisenoxyd-erze leitet. Letztere müssen möglichst porös sein. Früher verwendete man als Kontaktmaterial Sieger-länder gerösteten Spateisenstein. Jetzt die nach Ab-treibung von S zurückbleibenden Kiesabbrände. Bei öfterem Gebrauch werden diese fast unwirksam durch Verlust der Porösität: Die Oberflächen verschmelzen und verglasen. Teilweise handelt es sich um eine Wanderung von SiO₂ aus dem Innern der Erzstücke an die Peripherie. So fand man in letzterer 35 Proz. SiO₂, im Kern nur 7 Proz. R. E. Lg.

Zachert, **Neue Methode zur Aufbereitung platinhaltiger Sande.** (Min. and Scient. Press. 1918, Heft 10.)

Behandlung durch Gefluter wie beim Golde. Dabei treten aber Verluste ein, weil staubkörniges Pt an der Oberfläche des Wassers schweben bleibt. Die beim Gold übliche Amalgamierung ist beim Pt nicht möglich. Zachert hilft sich, indem er den Pt-Teilchen einen äußerst dünnen Cu-Ueberzug gibt und diesen dann amalgamiert. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Bleininger, A. V., **Die Beziehungen zwischen Brenntemperatur und Porösität eines entweder im plastischen oder im halbrockenen Zustande verarbeiteten Tones.** (Sprechsaal 52, 395, 1919.)

Der gleiche Ton verhält sich im Feuer, je nachdem er plastisch geformt oder trocken gepreßt worden war, so verschieden, daß man an zwei Tone von verschiedenem thermischen Verhalten denken möchte. Die anfängliche Porösität des trocken gepreßten Tons ist wesentlich größer. Bei 1159° hatte ein trocken gepreßter Ton 3 Proz. Porösität. Dieser Porösitätsgrad wurde bei plastischem schon bei 1111° erreicht.

Bock, L., **Ueber Bleichromate.** (Farben-Ztg. 25, 761, 1920.)

Wie bei anderen Farben (Ultramarin, Koll.-Zeitschr. 19, 12, 1916) zeigt sich auch bei den Bleichromaten ein sehr großer Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Ton. Sie werden um so heller und besser deckend, je feiner sie sind. Durch gleichzeitige Fällung von Bleichromat und Bleisulfat kann man ein besonders feuriges Hellgelb erzielen, nicht durch Mischung der Komponenten oder durch vorhergehendes Fällen des einen. Wahrscheinlich wird durch Zugabe des Sulfats bei der Fällung der Dispersitätsgrad des Bleichromats erhöht. Die besonders hellen Bleichromate können beim Stehen unter Wasser quellen. Die Vertiefung des Farbtons ins Rötlichgelb beim Trocknen hängt zusammen mit einer Verminderung der Dispersität, nicht mit chemischen Aenderungen. R. E. Lg.

Cramer, E., **Welche Ansprüche stellen die keramischen Fabriken an Formgips?** (Sprechsaal 51, 211, 1918.)

Zuweilen zeigt sich ein Schaumigwerden, sobald mit dem Umrühren des eingestreuten Gipses begonnen

wird. Man führt dieses meist auf einen Gehalt an organischen Verunreinigungen zurück. Gewöhnlich tritt dabei ein Geruch nach H₂S auf. R. E. Lg.

Passow, H., u. M. Schönberg, **Einfluß verdünnter Sulfatlösungen auf die Raumbeständigkeit verschiedener Zementarten.** (Tonind.-Ztg. 1917, 393, 412, 420, 427, 435.)

Beim Eindiffundieren von MgSO₄-Lösungen in Zemente (wobei die Umsetzung erfolgt: CaO + MgSO₄ + H₂O = Mg(OH)₂ + CaSO₄) bemerkt man oft drei deutlich abgegrenzte Zonen. In der äußeren harten Decke ist aller Kalk umgewandelt in CaCO₃ und Gips. Hier ist viel Mg(OH)₂ eingeschlossen. Die zweite Zone ist vollkommen weich. Hier ist die meiste H₂SO₄ und das meiste Wasser angesammelt. Der harte Kern ist anscheinend unverändert. R. E. Lg.

Rengade, E., **Ueber die Wirkung von Eisen-oxyd auf Sil.kaziegel.** (Tonind.-Ztg. 1919, 50.)

Vier Zonen im Gewölbe des Martinofens: I. In der Nachbarschaft der Flammen Schmelzung des Tridymits und Uebergang in Kristobalit. II. Große Tridymitkristalle. Hier ist das Eisen der folgenden Zone durch Kapillarwirkung angezogen worden. III. Eisen-ärmer. Weniger Tridymit. IV. Normaler Ziegel. [Also ein Abbild der geologischen Kontaktzonen im kleinen. Ref.] R. E. Lg.

Sachse, H., **Wetterfester farbiger Putzmörtel.** (Tonind.-Ztg. 1918, 702.)

Beim Eindringen von Regen in den Putz löst sich darin Kalk. Beim Wiedertrocknen steigt der gelöste Kalk durch Kapillarkraft an die Oberfläche. [Ein Gegenstück zu den Kalkpanzern einiger südafrikanischer Böden. Ref. Durch diese Ansamm-lung von Kalk an der Oberfläche kann die Farbe des Putzes verdeckt werden. Als Gegenmittel: Zusatz hydraulischer Bindemittel. R. E. Lg.]

Vesterberg, K. A., **Ueber Lithium metasilikat-monohydrat.** (Zeitschr. f. anorg. Chem. 101, 48, 1920.)

Dasselbe konnte erhalten werden durch Lösung von SiO₂-Gel in kalter LiOH-Lösung. 1 Mol Li₂O vermag 3,4 Mol SiO₂ zu lösen, so daß Lithiumwasser-glas entsteht. R. E. Lg.

d) Photographie.

Hüble, A., **Die verschiedenen Methoden zur Herstellung farbenempfindlicher Badeplatten.** (Atelier d. Photograph. 26, 98, 1919.)

Pinachromviolett-, Homokol-, Isokol-Lösungen werden durch Zusatz von wenig Essigsäure fast farblos und verlieren ihren kolloiden Charakter. Sie dringen so leichter in die Gelatineschicht ein. Beim Trocknen tritt die ursprüngliche Färbung wieder ein, so daß sie sensibilisieren. R. E. Lg.

Kieser, K., **Die Messung des Glanzes photo-graphischer Papiere.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 357, 1919.)

Beruhend darauf, daß das von nicht metallischen Oberflächen reflektierte Licht um so stärker polarisiert ist, je glänzender die Oberfläche ist. Nur bei Baryt-papieren erhält man im Vergleich zum Glanz zu niedrige Werte. Weil hier das Bindemittel in spärlicherer Weise vorhanden ist als bei lichtempfindlichen Schichten. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Expressionismus und Pho-tographie.** (Photogr. Korresp. 56, 339, 1919.)

Anregung zur Herstellung grober Runzeln auf photopraphischen Bildern auch mittels Chromatgelatine oder mittels des Albert'schen Fotoldrucks. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Runzelbildung auf Negativen.** (Zeitschr. f. Reproduktionstechn. 21, 77, 1919.)

Zuweilen glückt es, den Halbton eines gewöhnlichen Gelatinenegativs folgendermaßen in Linien aufzulösen: Kurze Behandlung mit Eisenchloridlösung, darauf mit heißem Wasser. Es entstehen Runzeln, in denen sich das Silber der Umgebung ansammelt, und dadurch Bilder in grober Holzschnittmanier, die für Plakate geeignet sein können.

Die Anpassung der Runzeln an das Silberbild kommt folgendermaßen zustande: Die Gelatine wird vom Eisenchlorid oberflächlich gegerbt. An den silberhaltigen Stellen erfolgt eine Ueberführung in das nicht gerbende Eisenchlorür. Durch Vordiffusion der hydrolytisch abgespaltenen HCl werden die tiefer liegenden Stellen aufgeweicht. Im heißen Wasser werden dieselben verschiebbar. Die gegerbte Oberfläche sucht sich dagegen (ähnlich wie eine in heißes Wasser gebrachte Darmsaite) zusammenzuziehen. Bei höheren Temperaturen kann dieses Kontraktionsbestreben sogar zu Rissen führen. R. E. Lg.

Mente, O., **Von der direkten zur indirekten Schwefeltonung und ihren Abarten.** (Atelier d. Photogr. 27, 2, 1920.)

Die von Lumière empfohlene kalte Sepiatonung mit kolloidem Schwefel hat wenig Verwendung gefunden. Wahrscheinlich, weil die Kopien (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang) in dem wohltemperierten Tonbad aus Fixiernatron, gelbem Dextrin und Bisulfat verbleiben müssen und doch erst nach $1\frac{1}{2}$ Stunden langem Wässern die endgültige Schwefeltonung erhalten. R. E. Lg.

Meyer, E., **Neues zum Bromöldruckverfahren: Der Quellraster.** (Photogr. Rundsch. 57, 17, 1920.)

Vor dem Einfärben wird das Bild besprüht mit einer fünfprozentigen Pottaschelösung. Unter deren kleinen Tröpfchen quillt die Gelatineschicht stärker als die Umgebung. Dadurch entsteht ein künstlerisch wirkendes Korn. R. E. Lg.

Wurm-Reithmayer, **Zur Theorie des Oel-pigmentverfahrens.** (Photogr. Rundsch. 57, 29, 1920.)

Die alte Theorie kann nicht stimmen, daß das Verfahren auf der Abstoßung des Oels durch die wasserreicheren Teile beruht. Sonst müßten die wasserreicheren Lichten eine ölhaltigere Farbe verlangen als die wasserärmeren Schatten. Aber das Umgekehrte ist der Fall. Außerdem kann man auch mit Wasserfarben drucken. („Aquarelldruck.“) Die Wirkung soll dadurch zustande kommen, daß die gegerbte Oberflächenschicht der Gelatine in den Halbschatten und Schatten durch die verschiedene Menge der darunter liegenden ungegerbten und aufquellenden Gelatine verschieden stark gespannt wird. Die verschiedene Gerbung allein soll nicht genügen, weil man mit zu dünnen Gelatineschichten nur flau Oel-pigmentbilder erhält. R. E. Lg.

e) Färberei.

Loewenthal, R., **Neuerungen in der chemischen Technologie der Spinnfasern. — Färberei.** (Chem.-Ztg. 43, 729, 1919.)

Kolloidchemische Anschauungen werden jetzt nicht mit Unrecht gern herangezogen zur Erklärung der Färbevorgänge, wenn auch vielfach nicht mit genügender Berücksichtigung der praktischen Färberei und ohne bisher Anregung für deren Entwicklung zu geben. So durfte J. Traube seine Beobachtungen an Gelatinegallerten aus verschiedenen Gründen nicht

auf die Fasern übertragen. Ähnliches gilt von den Versuchen von P. Pfeiffer und F. Wittka mit Aminosäuren und Polypeptiden. Letztere kommen in der Hauptsache zu einer rein chemischen Deutung, lehnen jedoch das Kolloidchemische nicht ganz ab. Nach M. Fort und L. Lloyd bildet sich zwischen Wolle und Indigo eine chemische Verbindung. R. E. Lg.

Möhlau, R., **Phenole als Beizenfarbstoffe.** (Chem.-Ztg. 43, 612, 1919.)

Möhlau hatte bei der Erklärung an die Bedeutung der Nebervalenzen gedacht. Wislicenus meint in der Diskussion, man solle zur Erklärung kolloidchemische Betrachtungen heranziehen. Dann brauche man die Werner'sche Theorie nicht. R. E. Lg.

Rasser, E. O., **Fortschritt in der Lederfärberei.** (Appretur-Ztg. 16, 163, 1919.)

Die Färbung von Chromleder in Schwefelfarbstoffen wird gefördert durch Mischung der letzteren mit einer alkalischen Fettemulsion unter Zufügung von Formaldehyd oder Tannin. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Casaburi, V., **Die Eisengerbung.** (Der Gerber 45, 292, 1919.)

U. a. ein mißglückter Gerbeversuch mit basischem Eisenchlorid. Die Brühe wurde bald stark sauer. Nach einigen Tagen nahm die Blöße überhaupt kein Eisen, sondern nur noch Säure auf. Die Blöße schwoll dann an und wurde gelatinös. R. E. Lg.

Jettmar, J., **Verwendung des Chromisulfats zur Chromgerbung.** (Der Gerber 45, 233, 1919.)

Zur Bereitung der Einbadchrombrühe wird das Verfahren von Eitner empfohlen. Zusatz von Thio-sulfat zu einer kochenden Chromisulfatlösung. Der freie Schwefel setzt sich ab. Schweflige Säure entweicht. Beim Arbeiten bei niedrigerer Temperatur würde ein Teil des Chromoxyds an schweflige Säure gebunden bleiben. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebmittel.

Channon, F. W., **Klebmittel.** (Chim. et Ind. 3, 79, 1920.)

Gelatinelösung wird versetzt mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_3PO_4 und Alkohol. (Engl. Pat. 122807.) R. E. Lg.

Hüttenes, K., **Klebstoff aus Sulfitablauge.** (Seifensieder-Ztg. 47, 143, 1920.)

Seiner Verwendung zum Kleben von Papier stand bisher im Wege, daß er dieses färbend durchdrang. Die dagegen versuchte Ueberführung in die Gallertform verminderte die Klebkraft zu sehr. Zugabe von 1 kg Bleizucker zu 100 kg roher Sulfitablauge von 5–8° Bé. verhindert nach D.R.P. 316234 den ersten Fehler bei dem eingedampften Präparat. R. E. Lg.

Mumford, R. W., **Verfahren zur Fabrikation von Leim und ähnlichen Stoffen.** (Chim. et Ind. 3, 79, 1920.)

Zusatz von Kohle bzw. Mischungen von Kohle und Infusorienerde zur gleichzeitigen Klärung und Entfärbung von Gelatinelösungen. Dieses Verfahren war in Frankreich 1919 (B. F. 492596) noch patentfähig. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Anonym, **Harzemulsion.** (Papier-Ztg. 44, 2852, 1919.)

Mit hochsiedenden organischen Lösemitteln behandelte künstliche Harze (besonders Formaldehyd-kondensationsprodukte) kann man durch innige Mischung mit Seifenlösungen emulgieren. So erhält man nach D. R. P. 307 123 der Bad. An- u. Soda-Fabr. durch Lösung eines solchen Produktes in Monochlorbenzol und Eingießen in Türkischrotöl eine sehr disperse Emulsion von Salbenkonsistenz, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen läßt und zum Verdünnen von Leim benutzt werden kann. R. E. Lg.

Heyl, Gebr. & Co., **Imprägnieren von Papiergewebe.** (Appretur-Ztg. 16, 171, 1919.)

Im Gegensatz zu den Einzelbestandteilen ist eine Mischung von Holzteer bzw. Holzteerölen und Zelluloseesterlösungen zum Wasserdichtmachen von Papiergewebe nach D. R. P. 307 771 brauchbar. R. E. Lg.

Klemm, P., **Leimen von Papier.** (Papier-Ztg. 44, 2891, 1919.)

Rohmontanwachs läßt sich durch Kochen mit Alkalilösungen nicht in Lösung oder Emulsion bringen. Die Emulgierung ist aber möglich durch Kochen mit Alkalilösungen, denen geringe Mengen von Kolophonium oder Naphthensäure zugesetzt sind. Auch Oelharz (Tallöl) eignet sich in verseifter Form als Emulgator. Nach D. R. P. 305 678 kann die Zumischung solcher Emulsionen zum Stoffbrei entweder in Breiform (als Holländerleim) oder in Auflösung (Leimmilch) erfolgen. Die Ausfällung geschieht mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder deren Ersatzstoffen in bekannter Weise. [Von den zahlreichen im Kriege patentierten Ersatzmitteln für die Harzleimung ist dieses eines von den sehr wenigen brauchbaren. Man erhält besonders weiche Papiere damit.] R. E. Lg.

Meyer, L., **Wasserdicht- und Weichmachen von Textilstoffen.** (Appretur-Ztg. 16, 163, 1919.)

Imprägnierung mit basisch ameisens. Tonerde von 40 Bé, Schleudung, Trocknung bei 40—45°, dann nach D. R. P. 314 968 Behandlung mit NH_4OH zur Bildung des Hydrats. (Dadurch wird das Klebrigbleiben der Faser verhindert.) Nochmalige Schleudung, dann Nachbehandlung mit Seifenlösung bei 50°. R. E. Lg.

Mitscherlich, A., **Herstellung von Papierleim.** (Seifensieder-Ztg. 47, 143, 1920.)

Durch Zusatz von verdünntem Wasserglas setzt sich aus Gerbleim ein sonst nicht zu entfernender, hochdisperser schwarzer Körper ab, der bisher dem Gerbleim schädliche Eigenschaften gab. So kann er nach D. R. P. 314 652 zur Papierleimung im Holländer verwendet werden. R. E. Lg.

Naefe, E., **Appretieren und Wasserdichtmachen von Geweben.** (Appretur-Ztg. 16, 163, 1919.)

Die Lösung des im Handel befindlichen Natrium-Ammoniumsulfates der Tang- bzw. Laminarsäure wird nach D. R. P. 314 968 durch Umsetzung mit Salzen der Schwermetalle in eine unlösliche Metallverbindung übergeführt. Fügt man der Algensäure noch eine Seifenlösung hinzu, so wird durch gleichzeitige Metall-oleatbildung die Wasserdichtigkeit der Stoffe erhöht. R. E. Lg.

Qvist, W., **Ueber Zellstofftitrieren.** (Papierfabrikant 17, 818, 1919.)

Hydro- und Oxyzellulose nehmen aus sehr verdünnten Lösungen von HCl , H_2SO_4 , KOH viel mehr Säure bzw. Alkali auf als gewöhnlicher Zellstoff. Das Adsorptionsvermögen der Oxyzellulose ist besonders groß. R. E. Lg.

Schwalbe, C. G., u. E. Becker, **Zur Kenntnis der Zellstoffschleime, I.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 265, 1919.)

Die durch Faulung der Hadern entstehenden Zellstoffschleime wurden schon in der mittelalterlichen Papiermacherei benutzt zur Verfestigung und Verdichtung des Papiers. Zellstoffschleime entstehen auch, wenn man die mit stumpfen Messern ausgerüstete Messerwalze im Holländer den ebenfalls stumpfen Messern des Grundwerks sehr nahe bringt. Baumwolle erfordert sehr lange Zeit zum Totmahlen. Gewisse Mitscherlichzellstoffe mahlen sich sehr rasch zu Schleim. Deshalb Verwendung der letzteren zu Pergamypapieren. Vorbehandlung mit Säuren (Schwalbe, D. R. P. 303 498) befördert die Schleimbildung im Holländer. Ebenso wirken Oxydationsmittel (Schwalbe, D. R. P. 303 305). Die von v. Weimarn (Koll.-Zeitschrift 11, 41, 1912) geschilderte Schleimbildung in Salzlösungen durch Druckerhitzung ist nur möglich bei unreinen (Säuren oder Oxydationsmittel enthaltenden) Zellstoffen.

Gegenüber H. Hofmann (Diss. Göttingen 1906), welcher an einen rein mechanischen Prozeß glaubte, vertreten die Verfasser eine chemische Theorie: Es bilden sich hydrolytische Abbauprodukte (Zellulosedextrine), die sich von den Zellstoffen durch erhöhtes Reduktionsvermögen (höhere Kupferzahl) unterscheiden. Die für Schleimpapiere (Pergamyn) besonders hergestellten Mitscherlichzellstoffe zeigen fast durchweg hohe Kupferzahlen, enthalten also wohl erhebliche Mengen von Zellulosedextrinen oder vielleicht Hemizellulosen. R. E. Lg.

Schwalbe, C. G., u. E. Becker, **Die chemische Zusammensetzung des Erlenholzes.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 33 [I], 14, 1920.)

Wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung des jungen und alten Holzes. Aus dem Wassergehalt zu schließen, scheint das jüngere eine größere Hygroskopizität zu besitzen. Beim jungen macht die schleimige Beschaffenheit der vom Lignin befreiten Zellulose viel Schwierigkeit beim Filtrieren. Wahrscheinlich vollziehen sich bei langjähriger Lagerung Änderungen rein chemischer oder kolloidchemischer Natur, welche die Angriffsgeschwindigkeit der Untersuchungsreagenzien beeinflussen. R. E. Lg.

Schwalbe, C. G., **Ueber Zellstoffschleime, ein Beitrag zur Kenntnis der Beizsalzspaltung durch Zellulose.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 355, 1919; Chem.-Ztg. 43, 612, 1919.)

Hydro- und Oxyzellulosen aus Holzzellstoffen gehen ebenso wie natürlich vorkommende verwandte Abbauprodukte der Zellulosen (Zellulosedextrine und Hemizellulosen) durch mechanische Bearbeitung (besonders Druck) in Schleime über. Diese werden bei der Trocknung in irreversible Kolloide übergeführt, die das zunächst vorhanden gewesene sehr starke Quellungsvermögen in wasserdampfgesättigter Atmosphäre verloren haben. Bei langem Kochen mit Wasser oder durch Dämpfung werden sie teilweise wasserlöslich gemacht und verlieren ihr Schleimbildungsvermögen. Der Zellstoffschleim adsorbiert aus Lösungen von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mehr $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ als die noch nicht zu Schleim vermahlene Hydrozellulose, und diese mehr als die unveränderte Zellulose. Auch aus den ziemlich hoch konzentrierten Beizlösungen der Färberei wird $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ stark adsorbiert. Die hierbei (und auch aus MgCl_2) freiwerdende Säure kann schädlich auf die Festigkeit des Papiers wirken. Die durch die Adsorption bedingte Spaltung dieser Salze erreicht

ein Maximum bei einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt der warmen Luft. Sie ist dann größer als bei völliger Sättigung der Luft mit Wasserdampf oder bei starker Trocknung.

R. E. Lg.

WeiB, R., **Verhütung des Vergilbens von seifenhaltigen Wäschestoffen.** (Appretur-Ztg. 16, 132, 1919.)

Bei den durch D. R. P. 284852 geschützten Verfahren wird der Stoff getränkt mit einer Lösung oder einer Emulsion von technisch reinem Ammoniumstearat oder -palmitat und getrocknet bei Temperaturen, die keine vollkommene Zersetzung der Ammoniumsalze herbeiführen, so daß sich das Tränkungsmedium aus der Ware auswaschen läßt.

R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel usw.

Ardés, **Herstellung von Glaserkitt.** (Farben-Ztg. 24, 1482, 1919.)

Die Eigenschaft des Leinöls bzw. Leinölfirnisses zur Bildung (dehnbarer) Kitten mit Kreide beruht teilweise auf seiner hohen Viskosität. Diese übertrifft diejenige der gleichkonsistenten Mineralöle. Bei einem Ersatz müßten letztere durch Zusätze von (höchstens 10 Proz.) Paraffin, Zeresin, Wachs oder pflanzliche und tierische Fette verdickt werden. Aber diese Mischungen werden nicht hart. Deshalb sind sie nur für gewisse Zwecke brauchbar.

R. E. Lg.

Anonym, **Die Schwarzfarben in der Anstrich-technik, IV.** (Farben-Ztg. 25, 406, 1919.)

U. a. wird die Herstellung der festen Tusche besprochen. „Nach allen seitherigen Versuchen ist die Annahme berechtigt, daß die Vorzüge der echten Chinatusche nicht in einem besonderen Bindemittel, sondern vielmehr in der Verwendung eines äußerst fein verteilten Russes bestehen, da die vielgerühmte Wasserechtheit der chinesischen Tusche nach dem Austrocknen der Farbaufträge gar nicht vorhanden ist, und sich nur ein tieferes Eindringen der gelösten Tusche in die Papierporen feststellen läßt.“

R. E. Lg.

Bückel, H., **Herstellung von Salben.** (Pharmaz. Ztg. 64, 747, 1919.)

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Fette und Öle wird nach D. R. P. 282790 und 282791 durch Zusatz von Azidylarylsulfonimiden mit aliphatischen Azidylresten erhöht.

R. E. L.

Dahse, W., **Salbengrundlagen.** (Seifensieder-Ztg. 46, 494, 1919.)

Zusammenfassender Bericht über die Ersatzmittel des Wollfetts, welches leicht mit Wasser Emulsionen bildet und nicht ranzig wird. Mit den meisten Ersatzstoffen hat man Fehlresultate gehabt. C. L. Schleich versuchte Bienenwachs durch Ammoniakbehandlung wasseraufnahmefähig zu machen. Eine gewisse Emulgierung von Wasser durch einige Wachse kann auch ein Zusatz von chinesischem Holzöl vermitteln. Laneps von Bayer ist durch Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu hochmolekularen Komplexen gewonnen. Runge behauptet, durch 24stündiges Erhitzen von Paraffin oder Vaseline in offenen Gefäßen auf 180° gut wasserbindende und streichbare Massen erhalten zu haben. Schleiner benutzt ein Gemisch von Paraffin mit höheren Monokarbonsäuren. Diese sollen 500 Proz. Wasser aufnehmen. Meist sind diese Verfahren patentiert.

R. E. Lg.

Fischer, E. J., **Technische Asphalt- und Pechpräparate.** (Kunststoffe 10, 1, 15, 30, 1920.)

Übersicht über 1. Anstrichmassen, 2. Lacke, 3. Kitten und Klebmassen, 4. Dachbedeckungsmassen, 5. Wasserdichte Imprägnationsmassen, 6. Isoliermittel für elektrochemische Zwecke, 7. Asphalt-emulsionen. Letztere namentlich zur Bekämpfung von Straßenstaub, hergestellt durch Emulgieren von Teer, Petroleumrückständen, Asphalten, Pechen usw.

R. E. Lg.

Krist, F. C., **Ist der Zusatz von Eiweiß- bzw. Eiweißspaltungsprodukten zu Seifen eine patentfähige Neuheit?** (Seifensieder-Ztg. 47, 49, 1920.)

Nein. Denn man hat schon oft Materialien mit viel leimgebender Substanz bewußt verarbeitet. Unter gewissen Umständen vermögen die Spaltungsprodukte der Alkoholhydrolyse von Eiweißkörpern bzw. ihre Alkalisalze die fettsauren Salze in der Seife zu ersetzen. Leimdörfer's Empfehlung eines Zusatzes von festem Leimpulver zur Seife ist jedoch nichts für die Praxis.

R. E. Lg.

Lantos, E., **Das Gefrieren von Mineralölen.** (Chemiker-Ztg. 43, 853, 1919.)

Man bestimmt in der Industrie nicht den wahren Gefrierpunkt, sondern den Stockpunkt, d. h. jene Temperatur, in welcher das gestockte Mineralöl in einer mit der Öffnung nach unten gerichteten Eproutette während 30 Sekunden seinen Meniskus nicht ändert. Bei Ölen gleicher Herkunft erwies sich der Stockpunkt um so niedriger, je geringer die Viskosität ist. Bezüglich einiger Abweichungen bei gereinigten Ölen sei auf das Original verwiesen.

R. E. Lg.

Maikranz, **Graphitölschmierung.** (Wochenschr. f. Brauerei 35, 325, 1918.)

Bei rationeller Schmierung bedingt Graphitzusatz keine Ölersparnis, aber manche Nachteile.

R. E. Lg.

Nord, F. F., **Ueber die katalytische Hydrierung von Cholesterin und Cholesterylen.** (Biochem. Zeitschr. 99, 261, 1919.)

Bei den Versuchen, aromatische und heterozyklische Verbindungen zu hydrieren, zeigte sich, daß die Eigenschaft, beim Schütteln mit Wasserstoff und Gummiarabikum kolloide Palladiumlösungen aus Palladiumchlorür zu geben, speziell den Aldehyden und Ketonen zukommt.

Es gelang ferner, beim Kochen von Palladiumchlorür bzw. Kaliumplatinchlorür mit Soda und Gummiarabikum das Metallhydroxydul in kolloider Lösung zu erhalten. Diese ließ sich durch Schütteln mit Wasserstoff in die kolloide Lösung des Metalls überführen. Eine solche kolloide Platinlösung wurde zur Hydrierung von Cholesterin in einer Lösung von Ätzen benutzt. Es entstand Dihydrocholesterin.

R. E. Lg.

Rübenkamp, R., **Leinöl und sein Kriegersatz in den graphischen Gewerben.** (Farben-Ztg. 25, 272, 1919.)

Nachteile der Kumaronharze in den Druckfarben waren: Neigung zum Schmieren und Zusetzen der Schrift, Rupfen des (schlechter geleimten) Papiers und Ablagern auf die Drucktücher. In manchen Fällen beim längeren Lagern auch auffälliges Nachdichten der Farben durch fortschreitende Polymerisation des Kumarons, zum Teil durch Gegenwart von Phenolverbindungen. — Für keramische Zwecke waren die Ersatzfarben ganz unbrauchbar. Die auf den Scherben übertragenen Farben wurden beim Brennen blasig und rissen.

R. E. Lg.

Schütze, W., **Welche Eigenschaften soll ein gutes Lackleinöl haben?** (Farben-Ztg. 25, 64, 1919.)

Die Verunreinigungen, welche das Trocknen des Leinöls aufhalten, sind namentlich Eiweißkörper und Schleim. Sehr langes Ablagern entfernt diese am besten. Darauf ist die Güte des englischen Leinöls zurückzuführen. Bei der künstlichen Alterung durch Zusätze (z. B. HCl) bringt man gewöhnlich unerwünschte Stoffe hinein. R. E. L.

Hirobe, Ogawa und Kubo, **Einwirkung von Staubteilchen auf die isolierenden Eigenschaften des Oeles.** (Seife 1, Nr. 31, 6, 1917.)

Im Oel des Transformators emulgiertes Wasser schadet nur wenig, wenn das Oel frei ist von Staubteilchen. Solche, z. B. Baumwollfäserchen, adsorbieren sonst die Feuchtigkeit, ordnen sich reihenförmig zwischen den Elektroden und bilden so eine Brücke. Filtration durch eine Filterpresse kann diesem vorbeugen. R. E. Lg.

Krahl, E. W. P., **Herstellung eines Glanzmittels für Leder.** (Seifensieder-Ztg. 47, 173, 1920.)

Den bei der Papierfabrikation gewonnenen Sulfita-blaugen wird durch Zusatz von Aethylchlorid (nach D. R. P. 317760) die Klebrigkeit genommen, welche durch die Gegenwart von hydrolysierten Kohlehydraten bedingt ist. Die Mischung wird entweder als solche oder nach Zusatz von Füllstoffen als Schuhwische verwendet. R. E. Lg.

Vollmann, **Tetralin, ein neuer Terpentinölersatz.** (Farben-Ztg. 24, 1689, 1919.)

Die durch Hydrierung von Naphthalin entstandenen Präparate haben ein im Vergleich zu ihrer Verdunstungsfähigkeit und ihrem Siedepunkt auffallend gutes Trocknungsvermögen für Kumaronharze. Sie können hierin Benzol und Benzin übertreffen. Dies wird zurückgeführt auf ihre stark sauerstoffübertragende Wirkung. R. E. Lg.

Wolff, H., **Lösungsmittel und Lackbeschaffenheit.** (Farben-Ztg. 25, 668, 1920.)

Versuche über die Löslichkeit einiger Kondensationsharze (Formolite) in einem Gemisch von zwei Lösungsmitteln, z. B. in Azeton, dem dann allmählich Benzol zugeführt wird. Bei einigen Harzen nimmt die Viskosität von einem gewissen Punkt an plötzlich sehr stark zu. Wolff glaubt, daß dieser Knick in der Kurve hinweise auf den Uebergang einer molekulardispersen Lösung in eine kolloide. Beim Eintrocknen können auch aus einem an sich harten Kunstharz weichbleibende Schichten entstehen: Es bildet sich dann ein Gel, welches eins der Lösungsmittel nur schwer verdunsten läßt. R. E. Lg.

W., H., **Uviolampen zum Bleichen und Eindicken von Leinöl.** (Farben-Ztg. 24, 1647, 1919.)

Die Möglichkeit und Rentabilität dieser Dicköl-Herstellung wird etwas bezweifelt. Die Bleichung ist oft nur eine vorübergehende. R. E. Lg.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Ostwald, W., **Physikalisch-chemische Bemerkungen zu Neuberg's Gärungstheorie.** (Biochem. Zeitschr. 100, 179, 1919.)

Nach den Untersuchungen von C. Neuberg kann man bei der alkoholischen Gärung durch Zugabe eines Sulfites 70 Proz. der theoretischen Ausbeute an Azetaldehyd erhalten, während bei der normalen Gärung nur Spuren auftreten. Ostwald bezweifelt, daß es sich hierbei nur um ein „Abfangen“ handelt. Nach dem Massenwirkungsgesetz sei auch eine Neubildung, also eine Steigerung gegenüber dem

normalen, zu erwarten. Deshalb werden neben der Sulfitmethode auch Gärführungen in Gegenwart spezifisch adsorbierender Mittel angeregt. Vielleicht könnte es gelingen, auch für einen größeren Teil der anderen bei der alkoholischen Gärung auftretenden Stoffe solche Stoffe zu finden, welche dieselben besonders stark adsorbieren, ohne dabei die Lebenstätigkeit der Hefe wesentlich zu hemmen.

Im Anschluß an die Untersuchungen von J. R. Katz über den Einfluß der Aldehyde auf das Altbackenwerden des Brots kann man vom kolloidchemischen Standpunkt aus auch die Ansicht aufstellen, daß bei der Gärung die Wirkung der Aldehyde wenigstens zum Teil im Sinne einer stärkeren Hydratation des Zuckers und damit einer Erleichterung der Spaltung verläuft. Viskositätsuntersuchungen an Gemischen von Zucker und Aldehyd könnten darüber Aufschluß geben. [Auch eine entsprechende Wirkung der Aldehyde auf die Hefezellen oder die Zymase ist denkbar. Wo. O.] R. E. Lg.

Neuberg, C., u. M. Ehrlich, **Ueber die Beziehungen der phytochemisch reduzierbaren Substanzen zum Vorgange der alkoholischen Gärung und über die Natur der Aktivatorwirkung.** (Biochem. Zeitschr. 101, 276, 1920.)

Käme die Erklärung von Wo. Ostwald in Betracht, daß der gärungsbeschleunigende Einfluß der Aldehyde in Zusammenhang stünde mit einer Beeinflussung des Quellungsstandes gewisser Bestandteile der gärenden Mischung, so sollte sich der Aktivator (den übrigens Neuberg selber immer wieder als „Katalysator“ bezeichnet) nicht abnutzen. Einige Versuche zeigen jedoch, daß er dieses wohl tut. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Anonym, **Ibol.** (Pharm. Zentralbl. 59, 348, 1918.)
5 Proz. Jod wird auf Carbo medicinalis adsorbiert. Das als Wundstreupulver verwendete Mittel enthält außerdem Bolus und Talk. R. E. Lg.

Cook, A. A., u. A. G. Woodman, **Die Entdeckung von vegetabilischen Gummis in Nahrungsmitteln.** (Journ. of Ind. and Eng. Chem. 10, 530 1918.)

Vorhergehende Fällung der Proteine mit Essigsäure und Tannin, dann Fällung der Gummarten mit Azeton und schließlich mit Alkohol. Das Aussehen der Niederschläge, welche bei der fraktionierten Fällung mit Alkohol erhalten werden, ist maßgebend für die Bestimmung. 0,1 g Gummi lassen sich in 100 g eines Nahrungsmittels entdecken. R. E. Lg.

Fornet, A., **Der Einfluß richtiger und falscher Gärführung auf die Beschaffenheit unserer Kriegsbrote.** (Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen 10, 4, 1918.)

Auch bei Mehlen dunkler Ausmahlung ist die angepaßte Gärführung der wichtigste Faktor. Sowohl bei festen wie bei weichen Teigen entstehen durch Gärfehler: Wasserstreifen, unvollkommene Elastizität, mangelhafte Porosität, überhaupt ungare Krume. — Der Wassergehalt der Brotkrume steht in unmittelbarer Beziehung zu der Konsistenz der Teige. Weichere Teige geben auch feuchtere Brote. R. E. Lg.

Fornet, A., **Ueber den Einfluß und die Wirkung verschieden großer Mengen Hefe bei Weizengebäcken.** (Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen 11, 63, 1919.)

Steigerung der Hefenmenge kann zu einer unerwarteten Verminderung der Porosität führen. Durch Abbau des Klebers durch zu große Mengen eiweiß-

lösender Enzyme. 4 Proz. Hefe (ohne Vorteig) ist bei kleineren Teigen das Optimum. R. E. Lg.

Gehring, A., **Warum gerinnt die Milch?** (Molkerei-Ztg. 1919, 37.)

I. durch Säuerung (Milchsäurebakterien, Spaltpilze): Durch die neue Säure wird das Kasein vom Kalk verdrängt. Es fällt nun unlöslich aus. — II. durch das Labenzym: Spaltung des Kalkkaseins in lösliches Molkeneiweiß und in Parakasein. Letzteres geht eine unlösliche Kalk-Parakaseinverbindung ein.

R. E. Lg.

Hasselt, J. F. B. van, **Chymosin und Pepsin.** (Pharm. Weekbl. 56, 1682, 1919.)

Behauptung der Identität der Lab- und Pepsinwirkung. Pepsin kann keine Labwirkung ausüben, weil es durch die OH-Ionen der Milch während des Labprozesses zerstört wird. Chymosin ist dagegen durch gewisse Stoffe geschützt gegen diesen Angriff der OH-Ionen.

R. E. Lg.

Herxheimer, K., u. K. Altmann, **Ueber Liquor carbonis detergens.** (Berl. Klin. Wochenschr. 1919, 49.)

Das teerlösende Prinzip in der Quillajatinktur kann ersetzt werden durch saponinhaltige Auszüge einheimischer Pflanzen, z. B. Tct. Hippocastani, Verbasci usw.

R. E. Lg.

Heubner, W., **Die „physikalische Theorie“ der pharmakologischen Wirkungen. Bemerkungen zu J. Traube's Abhandlung.** (Biochem. Zeitschr. 101, 54, 1919.)

Warnung vor der Einseitigkeit einer nur physikalischen Erklärung. Es ist „durchaus abzulehnen, daß die Schaffung eines Lehrbuches der Pharmakologie und Toxikologie auf physikalischer Grundlage erstrebenswert wäre“. „Ein lebendiger Organismus ist ganz gewiß kein Reagensglas, aber noch viel weniger ein Stalagmometer.“ Bei freischwimmenden Einzelzellen tritt zwar oft bei der Einwirkung von Giftlösungen die quantitative Bedeutung der Oberflächenaktivität hervor. Das Gift kann sich hier an der Oberfläche jeder Zelle ansammeln. Bei komplizierten Geweben ist das nicht der Fall. Man muß deshalb auch mit der Uebertragung von Desinfektionsversuchen auf höhere Organismen vorsichtig sein.

R. E. Lg.

Jermstad, A., u. A. Gaule, **Ueber das Verhalten des Zinns gegen destilliertes Wasser und wässrige medikamentöse Lösungen.** (Schweiz. Apothekerztg. 57, 89, 1919.)

Nur dann, wenn die Zinntuben sich beim zehnstündigen Kochen mit destilliertem Wasser oder einprozentiger NaCl-Lösung kräftig aneinander reiben, kann etwas Zinn in Lösung gehen. Diese ist dann kolloider Natur.

R. E. Lg.

Kolthoff, J. M., **Bestimmung und Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxydlösungen.** (Pharm. Weekbl. 56, 959, 1919.)

Anscheinend infolge von Adsorptionserscheinungen befördert fein verteilte Kohle die Zersetzung sehr. Auch andere fein verteilte Stoffe können positiv katalytisch wirken.

R. E. Lg.

Leary, J. T., u. S. H. Cheib, **Ueber den Einfluß der Labgerinnung auf die Magenverdauung der Milcheiweißkörper.** (Journ. of biolog. Chem. 28, 393, 1919.)

Bestätigung der Angabe Abderhalden's, daß geronnene Milch rascher verdaut werde als solche, die durch Oxalat am Gerinnen gehindert wurde. Die

Pepsinverdauung der gekochten Milch erfolgt rascher als diejenige der rohen.

R. E. Lg.

Marcus, R., **Herstellung von Emulsionen, Salben, Seifen, Pasten u. dgl., die zur Haut-, Mund- und Zahnpflege dienen.** (Pharm. Ztg. 65, 101, 1920.)

Nach D. R. P. 300303 wird dazu elektroosmotisch gereinigte SiO_2 verwendet. Diese ist im Gegensatz zu dem bisher verwendeten CaCO_3 , ZnO , Bolus u. dgl. frei von sauren und basischen Eigenschaften. Eine Hautsalbe besteht aus Perubalsam 10, osmotischer SiO_2 10, Lanolin 10.

R. E. Lg.

Samaan, K., **Experimentelle Untersuchung über Samen von Strophantus Kombe.** (Pharmac. Journ. [4] 49, 66, 1919.)

Zur Extraktion des Glukosids eignet sich Wasser oder Methylalkohol. Aethyl- oder Amylalkohol extrahieren unvollständig, weil sie die Eiweißkörper koagulieren.

R. E. Lg.

Schmatolla, O., **Zur Wiederherstellung trocken gewordener Kautschukpflaster.** (Pharmaz. Ztg. 63, 585, 1918.)

Die amerikanischen Pflaster bestehen meist aus 21 Proz. Paragummi, 26 Proz. Wollfett oder andere weichkonsistente fette Stoffe, 20 Proz. harte Harze (Kolophonium, Obibanum), 33 Proz. Pflanzenpulver. Steigt letzteres höher, so trocknen die Pflaster bald aus. Ebenso bei Heißbereitung. — Wiederherstellung der eingetrockneten: Schmierige Pflaster durch Ueberstreichen mit einer dünnen Lösung einer kautschuk-reicheren Pflastermasse; trockene Pflaster durch Ueberstreichen mit einer Wollfettlösung.

R. E. Lg.

o) *Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbildung, Zerkleinern, Rauchfrage.*

Caro, N., **Die Entstehung des Kalkstickstoffs.** (Chemiker-Ztg. 44, 53, 1920.)

Die Patentliteratur hierüber ist stark angestiegen. Ein Preisausschreiben blieb ohne praktischen Erfolg. Am besten gelingt die Entstaubung des Kalkstickstoffs immer noch mit neutralem Öl. Aber dieses Verfahren ist gegenwärtig zu teuer.

R. E. Lg.

Froboese, V., **Ueber das Füllen und Filtrieren von Bariumsulfat bei Wasseranalysen.** Chem.-Ztg. 43, 367, 1919.)

Hauptsächlich: Möglichst wenig BaCl_2 -Ueberschuß zum siedenden Wasser geben. Der kristalline, pulverförmige BaSO_4 -Niederschlag kann dann selbst mit einem ungehärteten Filter abfiltriert werden. Rückweises Filtrieren ist zu vermeiden.

R. E. Lg.

Fürth, A., **Die fossilen Brennstoffe und ihre Verwertung 1914—1918.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 209, 217, 1919.)

J. Behrens (D. R. P. 296466) adsorbiert die Zyanverbindungen und H_2S des Leuchtgases durch poröse Kohle. Zur Steigerung der Adsorption wird das Rohgas abgekühlt. Durch Erwärmen werden die adsorbierten Verbindungen aus der Kohle wieder ausgetrieben und gewonnen. — H. Wanner (Journ. f. Gasbel. 58, 456) versucht den CS_2 aus dem Leuchtgas durch Adsorption zu entfernen. Die besten Erfolge wurden mit Holzkohle erzielt.

R. E. Lg.

Halen, J., **Die Herstellung aktiver Kohlen.** (Kunststoffe 7, 23, 1919.)

Die Patentliteratur zur Herstellung adsorptionsfähiger Kohlen ist zusammengestellt.

R. E. Lg.

Horne, W. D., **Bewertung von Rohrzucker.** (Journ. of Ind. a. Engin. Chem. 10, 809, 1918.)

Norit adsorbiert den Farbstoff des Zuckerrohrsaftes fast vollständig, Knochenkohle dagegen nur wenig.
R. E. Lg.

Kruszewski, J. v., **Verfahren zum Filtrieren kolloider Stoffe unter Anwendung von nicht benetzbaren und nicht porösen Filterelementen.** (Seife 3, 856, 1919.)

Nach einem patentierten Verfahren soll das Verstopfen der Filter vermieden werden, indem man als Filter eine Vorrichtung von zwei oder mehreren aufeinandergelegten Sieben mit kapillaren Zwischenschichten benutzt, von denen alle oder ein Teil für die durchlaufende Flüssigkeit unbenetzbar sind. Zum Beispiel wird das untere Sieb eingefettet oder mit Wachs, Paraffin überzogen.
R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Kohle für Adsorptionszwecke. Fortschritte in den Jahren 1914—1919.** (Chemiker-Ztg. 44, 89, 1920.)

In einer größeren Anzahl von Fällen ließ sich eine wesentliche Beteiligung der Verunreinigungen der Kohlsorten an ihrer Wirksamkeit nachweisen.
R. E. Lg.

Mende, G. P., u. J. B. Harris, **Die gravimetrische Bestimmung von reduzierenden Zuckern in Zuckerrohrprodukten.** (Journ. of Ind. a. Engin. Chem. 8, 504, 1916.)

Die Analyse vorhergehende Klärung wird in Lehrbüchern gewöhnlich nicht bestimmt genug behandelt. Durch das Verfahren mit Bleisalzen und die Entbleiung kann aber die Fehling'sche Reaktion beeinflusst werden. Die Verf. nehmen mit gutem Erfolg die Klärung sowohl der Rohrzucker wie auch der Endmelassen mit Kieselgur allein vor.
R. E. Lg.

Penrose, C., u. J. D. Penrose, **Vegetabilische Kohle.** (Chim. et Ind. 3, 45, 1920.)

Vegetabilische Kohle zur Filtration, Entfärbung und zum Geruchlosmachen wird nach dem englischen Patent 122465 von 1918 erhalten durch Glühen von Fichtennadeln mit 1,5 Proz. Kalk bei Rotglut. Nachbehandlung mit verdünnter HCl und Auswaschen.
R. E. Lg.

Spitta, **Weitere Untersuchungen über Wasserfilter.** (Arb. a. d. Reichsgesundheitsamt 51, 577, 1919.)

Die Wasserentkeimungsfilter der Seitzwerke enthalten als Hauptsache pappeartige Scheiben aus Zellulosefasern, denen SiO₂ und wahrscheinlich Asbest beigelegt ist. Die milde Beurteilung sagt, daß unter günstigen Umständen krankheitserregende Keime dadurch zurückgehalten werden können.
R. E. Lg.

Wickenden, L., u. J. W. Haßler, **Eine schnelle Methode zum Vergleich des Entfärbungsvermögens von Holzkohle.** (Journ. of Ind. and Engin Chem. 8, 518, 1916.)

In den meisten Oellaboratorien werden die verschiedenen Sorten Holzkohle direkt mit jenem Öl untersucht, zu dessen Entfärbung sie in Betracht kommen. Aber wegen der schlechten Filtrierbarkeit sind geringe Wirksamkeitsunterschiede schwer erkennbar. Die von Laube vorgeschlagene alkoholische Karamell-Lösung kommt wegen der Flüchtigkeit des Lösemittels kaum in Betracht. Wässrige Lösungen von Anilinfarbstoffen werden durch die oft alkalische Reaktion der Holzkohle zu leicht in der Färbung verändert.

Sehr gut brauchbar zum Vergleich ist eine 0,025prozentige Lösung von Anilinrot oder dem öllös-

lichen Sudan III in Kerosin. Zu 100 ccm dieser Lösung kommen 5 g der zu prüfenden Kohle. Unter Umrühren wird die Mischung 10 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und dann filtriert, was sehr leicht geschieht. Verglichen wird die übrig bleibende Färbung ev. in einem besonderen Kolorimeter, mit einer Farbenskala, welche mit der gleichen Lösung durch Zusatz von 1, 2, 3 bis zu 10 g einer Standard-Kohle von mittlerer Entfärbungskraft hergestellt wurden.

Die mit Sudan III erhaltenen Resultate sind sehr gut brauchbar zum Vergleich der Wirkung auf Baumwollsaamen-, Palmkern- und Kokosnußöl, dagegen wohl kaum für Melasse. Auf wässrige Lösungen wirken gewisse Kohlen stärker, als wie man aus dem Kerosinversuch erwarten sollte. Einige Kohleproben, die für Öle ausgezeichnet waren, waren für Glycerin schlecht.
R. E. Lg.

Zellstoffabrik Waldhof, **Herstellung einer hochaktiven Entfärbungskohle.** (Seifensieder-Ztg. 47, 173, 1920.)

Viel aktivere Kohle als beim Verkohlen von Holz oder von alkalischen Pflanzenstoffen erhält man nach D. R. P. 309155 durch Verkohlung der mit Säuren oder sauren Salzen gewonnenen Hydrolyseprodukte der Zellulose. Dazu wird z. B. Sägemehl mit mäßig konzentrierter H₂SO₄ behandelt.
R. E. Lg.

Zsigmondy, R., u. G. Jander, **Die chemische Analyse mit Membranfiltern.** (Zeitschr. f. analyt. Chem. 58, 241, 1919.)

Durchsagen durch sehr dünne poröse Kollodiumhäutchen. Ein Graphithydrosol von 0,2 μ Teilchengröße ging nicht hindurch, wohl aber durch gehärtete Papierfilter. Der Niederschlag kann im Gegensatz zu den sonstigen Filtern quantitativ entfernt werden. Die Analysedauer ist kürzer als bei Verwendung von Papier oder Goochtiégeln. Eine Anzahl von Analysen wird beschrieben. [Als Ref. vor 20 Jahren auf Grund von Studien über die Permeabilität der Zelloidin-papiere — vgl. Photogr. Physik. 1899, 41 — dieses Verfahren einer bekannten Dürener Firma vorschlug, wurde es als völlig unbrauchbar bezeichnet.]
R. E. Lg.

Zerban, F. W., **Vegetabilische Entfärbungskohlen und ihre Verwendung in der Rohrzucker-Industrie.** (Luisiana-Bull. 161, 1, 1918.)

In dem leserwerten geschichtlichen Teil wird u. a. darüber berichtet, daß die Hindus aus religiösen Gründen die Entfärbung des Rohrzuckers mit Knochenkohle ablehnten.

Eponit und Norit haben je nach ihrer Bereitung und Anwendung das 10—30fache Entfärbungsvermögen für die Zuckerrohrsaft als Knochenkohle. Auch Reisschalenkohle ist gut.

Die Angaben von Weinrich (Int. Sugar Journ. 19, 406, 1917), daß man aus dem Volumen einer Kohle auf deren Entfärbungskraft schließen kann, stimmen nicht ganz.

Zucker wird von Kohle nicht adsorbiert. [G. Wiegner, L. Michaelis u. a. stellten dagegen wohl eine Adsorption fest. Ref.]
R. E. Lg.

Zerban, F. W., u. E. C. Freeland, **Die Farbe von Zuckerrohrprodukten und Entfärbung in der Faktoreipraxis.** (Luisiana-Bull. 165, 1, 1919.)

Chlorophyll ist ohne wesentliche Bedeutung, wohl aber Anthozyan und Polyphenole wegen ihrer Reaktionen mit Eisensalzen. In schwach sauren Lösungen

zeigen sich kaum Wirkungen von höheren Temperaturen. Bei neutralen oder schwach alkalischen Lösungen können aber auch hierdurch gefärbte Produkte entstehen.

Die Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Entfernung der Polyphenole und ihrer Muttersubstanzen. Sie ist mittels Pflanzenkohle (z. B. Reischalkenkohle) möglich. Auch die Eisenkomponente kann damit beseitigt werden. Jedoch ist vorzuziehen, die Säfte nur möglichst kurz mit Eisengefäßen in Berührung zu lassen oder diese durch kupferne zu ersetzen.

R. E. Lg.

Zerban, F. W., E. C. Freeland u. D. D. Sul-livant, **Studien über die Herstellung von vegetabilischen Entfärbungskohlen für die Rohrzuckerindustrie.** (Luisiana-Bull. 167, 1, 1919.)

Imprägnation des zu verkohlenden Materials mit verschiedenen Salzen, Säuren und Basen. Eine gute Wirkung kann nur dann erzielt werden, wenn das Imprägnationsmaterial beim endgültigen Glühen entweder fest bleibt oder sich verflüchtigt, nicht aber wenn es sich verflüssigt. Diejenigen, welche dabei Kohlehydrate chemisch stärker angreifen, führen zu höherer Entfärbungskraft. Ebenso eine feinere Verteilung von Rohmaterial und Imprägnationsmittel.

Besonders gute Erfolge wurden erzielt durch Imprägnation mit einem stickstoffhinterlassenden Material. Eine mit Albumin-Imprägnation hergestellte Kohle entfernte in einem Fall 54,5 Proz. des Färbenden aus den Rohrzuckersäften, ohne diese Imprägnation nur 37,5 Proz. Befand sich der Stickstoff jedoch gleich im Rohmaterial, wie bei den Algen, so ist die Wirkung eine noch höhere.

R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Heim, L., **Paratyphuskolonien.** (Münch. Med. Wochenschr. 66, 1399, 1919.)

Die bei der bakteriologischen Diagnose der Bakterien der Typhusgruppe fast außer Gebrauch gekommene Gelatinegallertschicht wird hier wieder empfohlen. Denn es zeigen sich ganz auffallende Unterschiede der Kolonien bei der Betrachtung mit bloßem Auge. [Die strahligen Zeichnungen bei Paratyphus B machen kolloidchemische Untersuchungen über die Ursache ihrer Entstehung erwünscht. Ref.] R. E. Lg.

Seixas-Palma, J. de, **Eine elektive Färbungsmethode für Influenzabazillen.** (Centralbl. f. Bakt. [I] 83, 507, 1919.)

Sie vermögen eine neue Berkefeldkerze zu durchwandern. Es handelt sich um eine Form des Pfeifferschen Bazillus (Granulaform).

R. E. Lg.

Steusing, Z., **Ueber die Herstellung des Pepsins für bakteriologische Zwecke.** (Wien. Klin. Wochenschr. 1919, 34.)

Durch Pepsinsalzsäure-Verdauung von koaguliertem Blut oder seinen Bestandteilen: Serum, Blutkuchen oder Fibrin.

R. E. Lg.

Vogt, A., **Die Spaltlampenmikroskopie des lebenden Auges.** (Münch. Med. Wochenschr. 66, 1402, 1919.)

Beschreibung der Anordnung von A. Gullstrand, durch welche ein Sichtbarmachen des Glaskörpers im lebenden Auge nach Art der Ultramikroskopie möglich wird.

R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Einfache Versuche für den Unterricht in der Chemie zur Unterweisung von studierenden Landwirten. Von B. Tollens. 4. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. P. Ehrenberg und Privatdozent Dr. B. Baule. (Verlag P. Parey, Berlin 1920.) 100 Seiten mit 46 Textabbildungen und 6 Tafeln. Preis 16 M., hierzu 25 Proz. Teuerungszuschlag.

Der Referent war ein treuer Freund des Tollensschen Praktikumbuches, das er wegen seiner übersichtlichen Einfachheit und der Geschlossenheit der Darstellung gern bei der Unterweisung der Landwirte im qualitativen Arbeiten benutzte. Das alte Tollenssche Buch paßte sich geschickt dem Niveau des Landwirtschaftsstudenten an, der Anfänger in der Chemie ist; es führte im propädeutisch-chemischen Kursus von den einfachsten Experimenten systematisch zur schwierigeren Apparatur. Dabei wurden die erforderlichen Hilfsmittel und Apparate niemals so kompliziert, daß sich Schwierigkeiten selbst bei Unterweisung einer größeren Anzahl von Studierenden eingestellt hätten. Der Stand der Wissenschaft war allerdings nicht bis zu den letzten Fortschritten berücksichtigt; aber die klare Anlage des Buches ermöglichte es leicht, das Fehlende am rechten Platze nachzutragen.

Mit großem Interesse nahm deshalb der Referent die nach Tollens' Tode soeben neu herausgegebene 4. Auflage zur Hand, die ihm der Verlag zur Beurteilung geschickt hatte. Es bereitete ihm zunächst eine kleine Enttäuschung, als er statt eines einzelnen Neuherausgebers zwei Namen auf dem Titelblatt fand. Die Herausgabe eines Werkes durch mehrere Autoren ist immer ein Notbehelf. Er kann nicht umgangen werden, wo so ausgedehnte Wissensgebiete vorliegen, daß ihr Umspannen durch einen einzigen nicht möglich ist, oder wenn es sich um Darstellungen handelt, wo die experimentelle Arbeit von einer Kraft nicht allein geleistet werden kann, z. B. bei der Bearbeitung wissenschaftlichen Neulandes, wie es etwa ein Praktikum für Kolloidchemie darstellt. Dagegen einfach genug liegt der Fall, wo ein Gebiet zur Darstellung kommen soll, das wissenschaftlich bereits abgerundet ist, und vor allem da, wo es sich um Unterrichtsbücher für Anfänger handelt. Da sollte die geschlossene Darbietung durch einen einzigen, die Materie beherrschenden Führer dem unsicheren Anfänger Zutrauen verschaffen und Lust und Liebe zur Sache dadurch in ihm geweckt werden. Was der Kopf und die Zeit eines Anfängers fassen können, das darzustellen, sollte auf einem bekannten Spezialgebiet einem einzigen Lehrer wohl möglich sein. Nun, es sind vielleicht zwingende Beweggründe dagewesen, die an und für sich unerwünschte Zerteilung vorzunehmen. Gleich im neuen Vorwort wird das Ziel der Arbeit erfreulich hoch gespannt; es „entstand eine Ausföhrung, die bewußt die Laboratoriumsarbeit in den Dienst der Erkenntnis der großen Grundlagen der Chemie stellen möchte, um so den Studierenden durch die Praxis zu besserer Erkenntnis der Theorie zu bringen“. Da mag der Praktiker nicht theoretisch und der Theoretiker nicht praktisch genug gewesen sein, und es mußte ein Kompromiß geschlossen werden. Schließlich kann auch die Zerteilung sich bewähren, wenn die Darstellung einheitlich durchgeführt, wenn beide Autoren auf Resonanz eingestellt sind. Aber da hapert es leider. Das Buch zerfällt in drei Abschnitte: I. Abschnitt: Theoretische Grundlagen, II. Abschnitt:

Versuche als Einführung in die Chemie, III. Abschnitt: Analytisches Arbeiten. Der III. Abschnitt zerfällt in 1. Versuche in der anorganischen Chemie, 2. Systematischer Gang und Tafeln zur Auffindung anorganischer Verbindungen in Gemengen, 3. Versuche in der organischen Chemie. Die drei Hauptabschnitte sind durchaus nicht gleichwertig. Der I. Abschnitt ist von Dr. Baule. Er bringt in präziser knapper Form die letzten neuen Ergebnisse, vor allem der Physik. Es wird über Atomkern und Elektronen, über Ordnungszahl der Elemente und Isotopie, Zustandsgleichung, Serienspektren, Röntgenspektren abgehandelt, es wird auch noch die Quantentheorie gestreift. Das ist ein erfreulicher, aber gewagter Schritt, das ältere, zum Teil überholte Buch auf durchaus moderne Grundlagen zu stellen; und man ist nun gespannt, wie die Durchführung mit den Versuchen der Chemie im II. Abschnitt weitergehen wird. Da zeigt sich jedoch der große Knick. Man wollte die pädagogisch und technisch so geschickte Anordnung von Tollens beibehalten und sie der ersten modernen Darstellung anpassen. Das hat sich an der Klarheit des Buches gerächt. Man machte den Versuch, das van't Hoff'sche Gesetz der Temperatursteigerung (S. 19), die Spannungsreihe der Metalle (S. 20), Zusammenhang zwischen Dichte von Gasen und Ausströmungsgeschwindigkeit (S. 23), Massenwirkungsgesetz (S. 24), Begriff der Wertigkeit (S. 26), Katalysatoren (S. 30), Phasenregel (S. 45), osmotische Gesetze (S. 39) usw. hineinzuflicken in den von Tollens nach steigender Schwierigkeit angeordneten Experimentalgang. Dabei erscheinen zunächst bedenkliche Diskrepanzen mit der theoretischen Darstellung des I. Abschnittes von Baule. Wer den mit Verständnis in sich aufgenommen hat, wird nicht mehr befriedigt sein von der Definition des Atomgewichtes (S. 26, S. 36) und der Wertigkeit (S. 26), die im II. Abschnitt gegeben werden. Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes wird dem kritisch gemachten Schüler nicht mehr durch so einfache Versuche wie Versuch 41 (S. 31) herausgestellt. Kurz, man hat das unbehagliche Gefühl, daß man vom Pferd, das man schon reiten zu können glaubte, auf den Esel gesetzt wird. Es kommen Ungeschicklichkeiten in diesem Abschnitt hinzu. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch ein experimentelles Beispiel an einem heterogenen System zu erweisen gesucht (S. 19), obwohl da die Nernst-Brunner'schen Gesetze zu berücksichtigen sind; ebenso wird für das Massenwirkungsgesetz eine heterogene Reaktion als Beweis herangezogen (S. 24), obwohl homogene Reaktionen lehrreicher und theoretisch durchsichtiger sind. Die Erklärung des Massenwirkungsgesetzes ist undeutlich; und allemal gegenüber erscheint das Opfer der Zerreißung des Tollens'schen Lehrganges zu teuer erkaufte und vergebens gebracht. Vergebens, weil, wenn man einmal auf die Grundlagen eintreten wollte, man doch die wichtigsten hätte bringen müssen, nicht solche, die sich wahllos anboten. Die Diffusion der Gase, die Phasenregel sind für einen Physiker sehr wichtig; viel wichtiger für den agrilkulturchemischen Unterricht sind z. B. kolloidchemische Gesetzmäßigkeiten. Deren Abhandlung fehlt gänzlich, was um so befremdlicher ist, als der eine der Autoren gerade dies Gebiet für sich als Fachmann in Anspruch nimmt. Und es bot sich Gelegenheit genug dazu, z. B. bei den Filtrationsversuchen, beim amorphen Schwefel, bei der Niederschlagsbildung. Es hätte sich auch die Einschaltung von praktisch sehr einfachen Flockungsversuchen mit

Tonsuspensionen und Austauschversuchen mit Ackererde für Landwirte empfohlen; sie sind leichter auszuführen und wichtiger für diesen Kreis der Studierenden, als beispielsweise der neckische Versuch 90a auf S. 47 mit den Fichtenbäumchen. Ferner vermißt man im Text vollständig die Einsetzung von Ionengleichungen. Es werden zwar in einzelnen Überschriften die Bezeichnungen K⁺, Ammonium-Ion gebracht; aber eine Anwendung der Theorie wird nicht gemacht. Die Neutralisation von Säure und Base, die Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammon wäre klarer herausgetreten bei Einsetzung der hier direkt zum Verständnis notwendigen Theorie.

Hier sei noch einmal des alten Tollens'schen Lehrbuches gedacht. Es fing an mit den einfachsten experimentellen Manipulationen, klar und faßlich für den Anfänger, der chemisch arbeiten lernen soll. Man vergleiche den ersten Teil über Wasser in der 3. Auflage mit dem der 4., und man wird die Ueberzeugung gewinnen, daß der junge Student sein erstes Praktikum befriedigter verlassen hat, wenn er Tollens' ganz einfache Versuche durchgemacht hatte, als er es jetzt tun wird, wenn er den Entgasungsapparat der 4. Aufl. (S. 14) mit seinen noch ungeübten Händen in Betrieb setzen mußte. Und wenige Arbeitsstunden später soll er mit dem recht komplizierten Wasserreduktionsapparat (S. 18) geplagt werden, an dem ihm, dem Ungeübten, sehr wahrscheinlich das als Reduktionsraum dienende Porzellanrohr beim ersten Versuch zerspringen wird. Elementare Gesichtspunkte sind in einem Anfänger-Praktikum von entscheidender Bedeutung zur Gewinnung einer sicheren Grundlage, und unberücksichtigt rächen sie sich.

Im III. Abschnitt „Analytisches Arbeiten“ halten sich die Verfasser enger an Tollens, was der praktischen Brauchbarkeit des Buches durchaus zugute kommt. Trotzdem wären hier einige Ergänzungen notwendiger gewesen als im II. Abschnitt, vor allem die Ionengleichungen zur Vertiefung der Begründungen (Beispiel S. 55, S. 56 usw.). Die Formel für das Ammonium phosphormolybdat S. 60 ist unverständlich in der Fassung, wie sie dasteht. Und wo so viel Theorien herangezogen wurden, sucht man vergeblich nach der Entwicklung einiger Grundsätze der Werner'schen Theorie.

Erweitert gegenüber der 3. Auflage sind die Versuche in der organischen Chemie. Ein paar praktische Winke seien hier noch gestattet. Der Versuch auf S. 100 unter Kasein δ ist in der angegebenen Form wenig geschickt. Saure Molke muß zur Abscheidung des Albumins gekocht werden, erst dann bekommt man eine leidlich enteiweißte Milchzuckerlösung. In diesem Teil des Buches wären auch einige Versuche mit Humus für den Landwirt erwünscht gewesen. Beim Aufschluß unlöslicher Substanzen empfiehlt es sich, zuerst mit verdünnter Salpetersäure und danach mit verdünnter Salzsäure zu kochen, nicht umgekehrt (Analysengang).

Die Ausstattung des Buches ist gut. Zusammenfassend kann der Referent sagen, daß sich ein sehr zu begrüßendes Bestreben in der Neubearbeitung zeigt, Laboratoriumsarbeit zur theoretischen Erkenntnis der allgemeinen Grundlagen zu vertiefen. Daß die Durchführung dieser Idee nicht überall geglückt ist, darunter hat die praktische Brauchbarkeit des Buches gegenüber der 3. Auflage gelitten. Es wirkt enttäuschend, wenn man mit einer hochgespannten theoretischen Einführung beginnt, dann zu Anfängerexperimenten herabsteigt und schließlich die verheißene Auswertung

nicht bringt. Aber da „der alte Tollens“ mit seinem unübertrefflichen pädagogischen Laboratoriumsgeschick die Hauptdirektion der Anordnung behalten hat, wird das Werk auch in seiner jetzigen Form für den Unterricht gut brauchbar sein.

Georg Wiegner.

Handbook of Chemistry and Physics. By Ch. D. Hodgman, M. F. Coolbaugh and C. E. Senseman. 8. Aufl. (The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1919.) 553 S. \$ 2,50.

Unserem „Chemiker-Kalender“ entsprechend. Auch viele Tabellen über rein Physikalische, z. B. über Oberflächenspannung, Viskosität, Diffusionsgeschwindigkeit. Zweifelloes ein wertvolles Nachschlagebuch.

R. E. Lg.

Colloid Chemistry. An Introduction, with some practical Applications. By Jerome Alexander. (New York 1919, D. van Nostrand Co.) 90 Seiten. 1 \$.

Eine erste Einleitung, die in ihrem Charakter etwa der „Einführung“ von Pöschl entspricht. Alles kann natürlich bei diesem geringen Umfang nur flüchtig gestreift werden. Das Aufblühen der Kolloid-Literatur in den andern Ländern ist freudig zu begrüßen.

R. E. Lg.

Experimentelle Einführung in die Chemie. Von A. v. Antropoff. (Karlsruhe i. B. 1919, G. Braun'sche Hofbuchdruckerei.) 104 Seiten. M. 6,—.

Im wesentlichen ein Auszug aus den viel umfangreicheren „Praktischen Uebungen“ von Smith und Haber. Die Auswahl hat sich im Hochschulunterricht bewährt.

R. E. Lg.

Neue Patente.

1. Anmeldungen.

- 1a, 25. E. 24916. Ferdinand Peter Egeberg, Christiania; Vertr.: M. Mintz, Pat. Anw., Berlin SW 11. **Apparat zum Aufbereiten von Erzen nach einem Schwimmverfahren.** 24. 2. 20. V. St. Amerika 1. 4. 14. (20. 5. 20)
- 12n, 1. W. 53324. Dr. A. Wander A.-G., Bern, Schweiz; Vertr.: Fr. Mefert und Dr. L. Sell, Pat.-Anwälte, Berlin SW 68. **Verfahren zur elektrischen Herstellung von kolloiden Metalloxyden.** 3. 9. 19. (29. 7. 20.)
- 12n, 1. R. 47374. J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz. **Verfahren zur Darstellung haltbarer kolloidaler Lösungen von Halogensilber.** 24. 3. 19. (5. 8. 20.)
- 23c, 1. D. 35005. Deutsche Gasglühlicht Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin. **Verfahren zur Herstellung einer kolloidalen Lösung von Graphit in Öl.** 1. 10. 18. (2. 9. 20.)
- 8i, 5. W. 51442. Dr. Adolf Welter, Krefeld-Rheinhafen. **Verfahren zur Herstellung von haltbaren, feinverteilten Fettlösungsmitteln enthaltenden Mischungen.** 17. 9. 18 (6. 9. 20.)
- 12o, 25. L. 45546. Dr. Isaac Lifschütz, Hamburg, Eidelstedter Weg 40. **Verfahren zur Herstellung von wässrigen kolloidalen Lösungen eines Cholesterinderivats.** 16. 2. 17. (6. 9. 20.)
- 12n, 1. R. 47676. J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz. **Verfahren zur Darstellung fester, kolloid löslicher Halogensilber-Verbindungen;** Zus. z. Anm. R. 47374. 15. 5. 19. (23. 9. 20.)
- 12d, 1. E. 24784. Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Oraf Schwerin Gesellschaft), Berlin. **Verfahren zur Reinigung und Einengung wässriger Lösungen von Kolloiden mit Hilfe des elektrischen Stromes.** 11. 9. 19. (11. 10. 20.)

2. Erteilungen.

- 12n, 1. 326655. Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul-Dresden. **Verfahren zur Herstellung von elektrokolloidalen Metallhydrosolen.** 16. 2. 19. C. 27840. (2. 8. 20)
- 8k, 1. 328631. Ernst G ps, Aachen, Schillerstr. **Verfahren zur Gewinnung technisch wertvoller Emulsions- und Schaumbildner.** 9. 2. 18. G. 46246. (27. 9. 20.)

Notizen.

Am 25. Oktober veranstaltete die Faraday Society gemeinschaftlich mit der Physical Society London einen Diskussionsabend über „Die Physik und Chemie der Kolloide und ihre Bedeutung für industrielle Fragen“. Die Themata waren: Emulsionen und Emulgierung, Physikalische Eigenschaften elastischer Gele, Glas und Pyrosolk, Nichtwässrige disperse Systeme (Nitrozellulose, Kautschuk), Flockung disperser Systeme, Kataphorese und Elektroendosmose. Beiträge wurden geliefert u. a. von Barr, Barrat, Bhatnagar, Bredford, Chatterji, Clayton, Dhar, Hatschek, Mukherje, Robertson, Sproxton, Svedberg u. a. Auch deutsche Kolloidchemiker sind zu Beiträgen aufgefordert worden, z. B. Wo. Pauli, R. Zsigmondy, Wo. Ostwald. — Es sind Verhandlungen im Gange, die Vorträge einschließlich der Diskussionen wie vor sieben Jahren in der „Kolloid-Zeitschrift“ auch deutsch zu veröffentlichen.

Dr. Wolfgang Pauli, a. o. Professor für innere Medizin an der Universität Wien, wurde zum a. o. Professor für biologisch-physikalische Chemie mit dem Titel eines o. Professors ernannt.

Dr. Franz Hofmeister, früher o. Professor an der Universität Straßburg, wurde zum Honorarprofessor für physiologische Chemie an der Universität Würzburg ernannt.

Dr. Victor Henri in Paris wurde zum Professor für physikalische Chemie und zum Leiter des Physikalisch-Chemischen Laboratoriums an der Universität Zürich gewählt.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- J. Reitstötter: Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen.
- R. Doerr: Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper.
- H. Handovsky u. A. Weil: Die Quellung von Kolloidgemischen.
- H. Lüers u. M. Schneider: Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme
- Zur Messung der Solvation (Quellung) in Kolloiden.
- S. M. Neuschloß: Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung.
- F. Kirchhof: Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten.
- E. Fonrobert: Kautschuk im Jahre 1919.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, L.
- E. Knaffl-Lenz: Ueber eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern.
- R. Lauffmann: Fortschritte in der Gerbereicheemie und der Gerbereitechnik im Jahre 1919.
- R. Schwarz: Studien über das Gel der Kieselsäure.
- H. Bechhold, L. Dede und L. Reiner: Dreiphasige Emulsionen.
- A. Steigmann: Ueber ein neues photographisches Entsilberungsverfahren.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- P. Wolski: Ueber optisch leere Flüssigkeiten.
- M. Samec und A. Mayer: Studien über Pflanzenkolloide, X.

Kolloid-Zeitschrift

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich 1 mal

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden und Leipzig

Preis für den Band M. 40. —

Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme.

Von H. Lüers und M. Schneider (München). (Eingeg. am 24. August 1920.)

Die Beziehung zwischen der Konzentration eines dispersen Systems und seiner Viskosität ist bereits Gegenstand zahlreicher Studien gewesen, die sich als Versuchsobjekt jedoch durchwegs einfache Systeme auswählten, an deren Aufbau meist nur zwei genau definierte Phasen beteiligt waren. So stellten A. Einstein, M. v. Smoluchowski und E. Hatschek für Suspensioide lineare Gleichungen folgender allgemeiner Form auf:

$$\eta = \eta_0 (1 + k \cdot f),$$

worin η die Viskosität des dispersen Systems, η_0 die des Dispersionsmittels, f das Volumenverhältnis von disperser Phase zu dispersem System und k eine Zahlenkonstante bedeuten. Dieses Gesetz gilt indes nur innerhalb eines mehr oder minder eng begrenzten Konzentrationsbereiches und auch dann nur unter gewissen Bedingungen, z. B. betreffs der Form und den Abstand der dispersen Teilchen. Bei höheren Konzentrationen beginnt sich die Gerade zunehmend nach oben zu krümmen, in dem Maße als die Teilchen sich näher treten und sich beim Strömen durch die Kapillare behindern.

Bei stark hydratisierten Systemen, in welchen sich die dispersen Teilchen mit Wasserhüllen umgeben, die ihr Volumen gewaltig vergrößern, gelangte E. Hatschek auf Grund geistvoller mathematischer Deduktionen zur Gleichung

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\sqrt[3]{F}}{\sqrt[3]{F}-1},$$

worin η und η_0 die gleiche Bedeutung wie oben haben, während F das Verhältnis des Gesamt-

volumens zum Volumen der dispersen Phase darstellt. Die Gültigkeit dieser Beziehung bleibt an einem größeren Zahlenmaterial noch zu bestätigen.

Fällt es nun bei einfachen, gut definierten und theoretisch leicht zu überblickenden dispersen Systemen nicht leicht, allgemein gültige, einen größeren Konzentrationsbereich umfassende Gesetze für die Viskositäts-Konzentrationsfunktion zu finden, so war dies von vornherein für die theoretisch viel schwerer zu behandelnden polydispersen Systeme zu erwarten.

Wir haben uns in letzter Zeit viel mit Viskositätsmessungen an Mehl-Wassergemischen (Roggen-Weizen-Malz-Gerstenmehl) befaßt und in allen Fällen eine weitgehende Ähnlichkeit der Viskositäts-Konzentrationskurven festgestellt. Derartige Mehl-Wassergemische sind nun sehr kompliziert zusammengesetzt. Vom kolloidchemischen Standpunkt aus können wir sie wenigstens nach drei Richtungen hin als polydispers bezeichnen:

Einmal hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der dispersen Phase: Neben Stärke, die den Hauptanteil ausmacht, sind noch Zellulose, verschiedene Proteine, wie Leukosin, Edestin, Gliadin bzw. Hordein, Proteosen, ferner Dextrine, Gummikörper, schließlich Zucker, Salze, Säuren usw. vorhanden.

Was die Formart der dispersen Phase anbelangt, so haben wir es mit ausgesprochenen Suspensoiden, wie Stärke eventuell Zellulose und mit typischen Emulsoiden, wie löslichen Eiweißkörpern, Gummistoffen, Dextrinen usw. zu tun.

Der Dispersitätsgrad endlich durchschreitet von den groben Suspensionen (Stärke, Zellulose) angefangen über den typisch kolloiden Bereich (Proteine, Gummi usw.) bis zu den molekularen hochdispersen Lösungen der Zucker, Salze, Säuren alle möglichen Dimensionen.

Als besonders charakteristisch für diese Art von dispersen Systemen kommt noch hinzu, daß ein Teil der dispersen Phase von Gelen (Proteingele) gebildet wird, die einer außerordentlichen Quellung fähig sind. Ferner ist noch zu erwähnen, daß das Dispersionsmittel selbst ein emulsoides System darstellt, dessen Eigenschaften sich mit zunehmender Konzentration an gesamter disperser Phase fortschreitend verändern. Alle die genannten Verhältnisse erschweren eine theoretische Behandlung der Viskosität solcher Systeme ganz außerordentlich.

Wir haben nun an Malzmehl-Wassermischungen besonders gewissenhaft Viskositätsmessungen bei steigender Konzentration durchgeführt. Das Malz war zu 60 Proz. ausgemahlen worden. Zur Messung der inneren Reibung diente ein Ostwald'sches Viskosimeter, dessen obere Kugel bei einer Auslaufzeit für Wasser von 187/5 sec etwa 12 ccm Inhalt besaß. Das gleiche Instrument hatte uns bei früheren kolloidchemischen Studien an Mehlen bereits gute Dienste getan. Da wir außer der Gewichtskonzentration auch das Volumen des Malzmehls benötigten, ermittelten wir im Pyknometer mit Hilfe von Toluol sein spezifisches Gewicht. 1 g Malzmehl entsprach 0,6766 ccm. Wir sind uns der Mängel dieser Volumbestimmung wohl bewußt, doch das wahre Volumen, mit welchem die disperse

Phase an der inneren Reibung Anteil nimmt, läßt sich einwandfrei überhaupt nicht ermitteln. Das mit Toluol ermittelte Volumen stellt wenigstens ein relatives, zum wirklichen in einem bestimmten Verhältnis stehendes dar. Alle Messungen der inneren Reibung wurden bei 20°C vorgenommen, und zwar jeweils 10 Minuten nach Herstellung der Mischung. Jede Messung wurde unmittelbar nacheinander dreimal ausgeführt, um einen guten Mittelwert zu erhalten. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle I zusammengestellt, Fig. 1 enthält sie in graphischer Darstellung.

Wie die Figur erkennen läßt, weist die erhaltene Viskositätskurve äußerlich betrachtet eine parabolische Form auf. Wir versuchten deshalb zunächst, sie durch die Gleichung der Parabel darzustellen, indem wir die Viskosität des Wassers, die der Mischung und das Phasenvolumenverhältnis zueinander in Beziehung setzten. Statt des umständlicheren Ausdruckes $\eta_1 = \eta_0 (1 + k \cdot f^n)$ wählten wir zur Durchführung der Rechnung den einfacheren

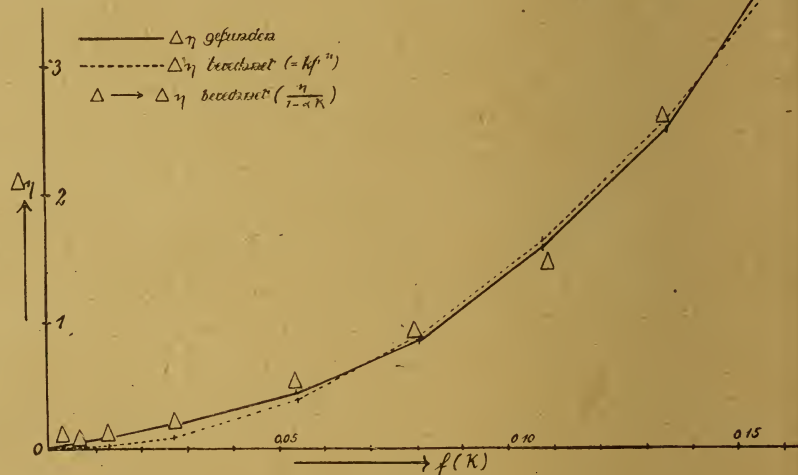


Fig. 1 Viskositäts-Konzentrationskurve von Malzmehl-Wassermischungen

Tabelle I. Viskositäts-Konzentrationsfunktion von Malzmehl-Wassergemischen nach $\Delta\eta = k \cdot f^n$; $k = 150,56$; $n = 2,042$.

Nr.	Gramm Malzmehl in 25 ccm Gesamtvolum.	Volumen Mehl Gesamtvolumen = f	η (relativ)	$\Delta\eta$ gefunden	$\Delta\eta$ berechnet nach $\Delta\eta = k \cdot f^n$
1	0,125	0,00338	1,010	0,010	0,0014
2	0,250	0,00676	1,042	0,042	0,006
3	0,500	0,01352	1,090	0,090	0,023
4	1,000	0,02704	1,192	0,192	0,0945
5	2,000	0,05408	1,433	0,433	0,389
6	3,000	0,08120	1,844	0,844	0,893
7	4,000	0,10816	2,566	1,566	1,600
8	5,000	0,13520	3,459	2,459	2,530
9	6,000	0,16240	4,839	3,839	3,679

$$\Delta \eta = k \cdot f^n$$

Darin bedeutet $\Delta \eta$ die Zunahme der Viskosität des dispersen Systems gegenüber der Viskosität des Wassers ($=1$), f das Verhältnis

Volumen der dispersen Phase

Gesamtvolumen des dispersen Systems

und k und n Zahlenkonstanten. Durch Einsetzen der errechneten Mittelwerte von k und n , welche sich zu 150,56 bzw. 2,042 ergaben, in die Gleichung, erhielt man die berechneten $\Delta \eta$ Werte, welche den experimentell ermittelten in Tabelle I gegenübergestellt sind. Fig. 1 enthält die berechneten $\Delta \eta$ -Werte in Form der gestrichelten Kurve. Die Viskositätswerte selbst ergeben sich durch Addition von 1 zu den $\Delta \eta$ -Werten. Wie man erkennt, wird im großen ganzen die experimentell ermittelte Kurve in befriedigender Weise durch obige parabolische Gleichung dargestellt. Allzu große Anforderungen darf man schon deshalb nicht stellen, da bei derartigen dispersen Systemen, wie Mehl-Wassermischungen die Viskosität mit der Zeit veränderlich ist. Unmittelbar nach Herstellung des Systems beginnen Enzymwirkungen und Quellungsvorgänge das disperse System chemisch und physikalisch zu alterieren, so daß mehrere nacheinander ausgeführte Viskositätsmessungen nie derart übereinstimmen, wie man dies an physiologisch toten Systemen gewohnt ist.

Trotzdem aber müssen wir zugeben, daß die Abweichungen gerade bei den niedrigsten Konzentrationen ganz erheblich größer sind, als es die oben erwähnten Verhältnisse bedingen würden. Die parabolische Gleichung erfordert, daß die Kurve tangential zur Abszissenachse aus dem Koordinaten-Nullpunkt herausläuft. Die experimentell ermittelte Kurve verläßt denselben aber annähernd als Gerade, hier ist die von Einstein, Hatschek usw. geforderte geradlinige Funktion näherungsweise erfüllt, ähnlich wie dies von F. Bottazzi und G. d'Errico an Glykogensuspensionen, H. W. Woudstra am Silbersol, S. J. Levites an Gelatinesolen, W. Biltz, H. Steiner am Nachtblausol usw. gefunden wurde. Es muß demgemäß die Gleichung, welche den ganzen Konzentrationsbereich umfaßt die allgemeine Form

$$\eta_1 = \eta_0 (1 + k_1 \cdot f + k_2 \cdot f^2)$$

besitzen.

Wir möchten nicht verfehlen darauf hinzuweisen, daß Wo. Ostwald und K. Mündler¹⁾

in ihrer Arbeit über Quellung und Osmose disperser Systeme hinsichtlich der Beziehung zwischen Konzentration und osmotischem Druck von Dispersoiden zu einer formal ganz ähnlichen Gesetzmäßigkeit gelangten. Auch hier erfolgt das Ansteigen des osmotischen Druckes bei niedrigen Konzentrationen als lineare Funktion der Konzentration und gehorcht den van't Hoff'schen Gesetzen, während bei höheren Konzentrationen sich ein Zusatzdruck in Form des Quellungsdruckes von exponentiellem Charakter hinzuaddiert und den parabelähnlichen Verlauf der Kurve veranlaßt. Die Verfasser weisen am Schlusse ihrer Arbeit darauf hin, daß „Vermehrung des osmotischen Druckes oder Vermehrung der Viskosität offenbar als zwei Aeußerungen ein und derselben Erscheinung, der Solvation, aufgefaßt werden können.“ In Analogie zur Gesetzmäßigkeit, welche sie als für den osmotischen Druck geltend fanden, stellen sie auch eine ähnliche Formel für die Viskosität disperser Systeme auf, die mit der, welche wir aus unseren experimentellen Messungen ableiteten, völlig übereinstimmt.

Unsere oben mitgeteilte Formel ist auf empirischem Wege abgeleitet worden und hat in theoretischer Beziehung nur dadurch Interesse, daß sie formal und anscheinend auch genetisch zu der von Ostwald und Mündler gefundenen Gesetzmäßigkeit über den osmotischen Druck von Dispersoiden in Beziehung zu bringen ist. Vor ganz kurzer Zeit hat nun W. R. Heß²⁾ einen Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme geliefert, in welchem er ebenfalls eine Gleichung über die Viskositäts-Konzentrationsfunktion entwickelte. Auf Grund theoretischer Betrachtungen über das Strömen von Flüssigkeiten, in welchen korpuskuläre Elemente verteilt sind, gelangt Heß durch eine Reihe mathematischer Ableitungen, die im Original eingesehen werden müssen, zu folgender Beziehung:

$$\eta_s = \frac{\eta}{1-K}$$

Hierin bedeutet η_s die Viskosität der Suspension, η diejenige des Dispersionsmittels und K das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen an disperser Phase.

Bei der experimentellen Ueberprüfung der genannten Beziehung an einer Reihe von Blutkörperchensuspensionen hat sich nun gezeigt, daß die nach der Formel berechneten Viskositäten der Suspensionen regelmäßig kleiner als die

¹⁾ Wo. Ostwald u. K. Mündler, Koll.-Zeitschr. 24, 7 (1919).

²⁾ W. R. Heß, Koll.-Zeitschr. 27, 1 (1920).

gefundenen waren. Der Grund dafür liegt nach Heß darin, daß die festen Partikelchen mit einem größeren Volumen als K an der Viskosität Anteil nehmen, daß also ein „funktionelles“ Volumen K' in Rechnung zu setzen ist, welches zu K in der Beziehung

$$K' = \alpha \cdot K \text{ steht.}$$

Dieses funktionelle Volumen kommt dadurch zu stande, daß vor und hinter den Teilchen ein toter Raum sich ausbildet, welcher beim aneinander Vorübergleiten der einzelnen Flüssigkeitsschichten nicht ausgenützt wird. Obwohl der tote Raum von Flüssigkeit erfüllt ist, verhält er sich doch wie der feste Körper selbst und ist deshalb diesem zuzurechnen.

Wir haben nun für unsern Fall die Prüfung der von Heß aufgestellten Beziehung durchgeführt. Die Viskosität der Suspensionen war uns aus dem in Tabelle I niedergelegten Versuch bereits bekannt, ebenso K, denn K ist nichts anderes als f der Tabelle I, denn es ist das Vo-

lumen der in der Volumeneinheit enthaltenen dispersen Phase. Die Viskosität des Dispersionsmittels wurde derart festgestellt, daß man in 100 ccm Kölbchen die gleichen Malzmehl-Wassergemische wie vorher ansetzte, nach 10 Minuten durch gleich große Filter blank filtrierte und in den Filtraten mit dem gleichen Viskosimeter wie früher bei 20° die innere Reibung maß.

Aus η_s und η läßt sich dann das funktionelle Volumen K' nach $K' = 1 - \frac{\eta}{\eta_s}$ berechnen und daraus ergibt sich nach $K' = \alpha \cdot K$ der Zusatzfaktor α , durch welchen das funktionelle Volumen aus dem wirklichen (d. h. experimentell ermittelten) erhalten wird.

Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle II zusammengestellt. Die Betrachtung der α -Werte lehrt, daß sie ziemlich regellos um einen Mittelwert herumschwanken. Nach den Versuchen von Heß wäre zu erwarten gewesen, daß sie einen Gang zeigten.

Tabelle II. Viskositäts-Konzentrationsfunktion

von Malzmehl-Wassergemischen nach $\eta_s = \frac{\eta}{1 - \alpha \cdot K}$

Nr.	Viskosität des Dispersions- mittels η	Viskosität der Suspension η_s	Volumen an disperser Phase in der Volumeneinheit K	Funktionelles Volumen K'	Zusatzfaktor α	Viskosität der Suspension berechnet nach $\eta_s = \frac{\eta}{1 - \alpha K}$
1	1,0054	1,010	0,00338	0,0046	(1,36)	1,0215
2	1,0080	1,042	0,00676	0,0326	4,82	1,0408
3	1,0160	1,090	0,01352	0,0679	5,02	1,0820
4	1,0374	1,192	0,02704	0,1297	4,80	1,1841
5	1,0963	1,433	0,05408	0,2350	4,34	1,4659
6	1,1604	1,844	0,08120	0,3707	4,56	1,8675
7	1,2192	2,566	0,10816	0,5249	4,85	2,4596
8	1,3209	3,459	0,1352	0,6181	4,57	3,5735
9	1,4278	4,839	0,1624	0,7048	4,34	(5,8806)

Mittel: 4,6625

Zur Orientierung setzten wir einen Versuch mit reiner Stärke an, indem wir 3 g Marantastärke mit fünf der oben erwähnten Filtrate von steigender Viskosität zum Gesamtvolumen von 25 ccm brachten und die Viskosität der Suspensionen ermittelten. Aus den erhaltenen Reibungskoeffizienten errechneten sich folgende K'- und α -Werte:

η_s	η	K	K'	α
1,2594	1,0000	0,08	0,2059	2,57
1,3048	1,0374	0,08	0,2049	2,56
1,4546	1,1604	0,08	0,2022	2,53
1,5187	1,2192	0,08	0,1972	2,46
1,6150	1,3209	0,08	0,1805	2,26

Es ergibt sich daraus, daß bei konstantem Volumen an disperser Phase mit steigender Viskosität des Dispersionsmittels ein Fallen des funktionellen Volumens eintritt, eine Beobachtung die mit den von Heß gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Bei unsern Mehl-Wassergemischen ändert sich einmal die Viskosität des Dispersionsmittels, und zwar in ziemlich erheblichen Grenzen, ferner die Konzentration an disperser Phase und schließlich höchstwahrscheinlich auch ihr Volumen, denn es kann wohl damit gerechnet werden, daß die Quellung der dispersen Phase in einem Dispersionsmittel mit kleiner innerer Reibung quantitativ anders erfolgen wird als in einem solchen

von hoher innerer Reibung, in welchem ein erheblicher Anteil des Wassers bereits als Hydrationswasser anzunehmen ist. Alle die genannten Ursachen machen es vor Anstellung weiterer Versuche unmöglich, über den Verlauf der α -Werte in unserm speziellen Fall theoretische Betrachtungen zu pflegen.

Mit Hilfe des α -Mittelwertes haben wir die Viskosität der Suspensionen nach der Formel

$$\eta_s = \frac{\eta}{1 - \alpha K} \text{ zurückberechnet. Die erhaltenen}$$

Zahlen sind in der Tabelle II verzeichnet und in Figur 1 durch kleine Dreieckchen kenntlich gemacht. Mit Ausnahme der letzten Messung ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung eine sehr befriedigende. Besonders der Kurvenbeginn wird sehr gut durch die Heß'sche Gleichung dargestellt, aber selbst bei den höheren Konzentrationen ist die Uebereinstimmung noch eine gute. Lediglich der letzte Wert fällt gänzlich heraus. Bedenken wir, daß die Heß'sche Beziehung, wie der Autor selbst betont, nur unter bestimmten Voraussetzungen gilt und schon mit Rücksicht darauf, daß α sich mit der Konzentration ändert, nicht einen allzu großen Konzentrationsbereich umfassen kann, so können wir um so zufriedener sein, daß die genannte Beziehung auch für die Viskositäts-Konzentrationsfunktion derart kom-

pliziert zusammengesetzter Systeme, wie wir sie in Händen hatten, befriedigend zutrifft.

Zusammenfassung:

1. Die Viskositäts-Konzentrationsfunktion kompliziert zusammengesetzter polydispenser Systeme (Mehl-Wassermischungen) läßt sich durch die empirisch ermittelte Gleichung

$$\eta_s = \eta_0 (1 + k \cdot f + k_1 \cdot f^n)$$

darstellen, worin η_s die Viskosität der Suspension, η_0 die des Wassers ($=1$), f das Volumenverhältnis von disperser Phase zu Gesamtvolumen, k , k_1 und n Konstanten bedeuten. Die Gleichung ist formal und genetisch der von Wo. Ostwald und K. Mündler für den osmotischen Druck von Dispersoiden gefundenen ähnlich.

2. Fernerhin wird die Viskositäts-Konzentrationsfunktion der genannten Systeme in befriedigender Weise durch die von W. R. Heß theoretisch abgeleitete Beziehung

$$\eta_s = \frac{\eta}{1 - \alpha K}$$

dargestellt, wobei η_s die Viskosität der Suspension, η die des Dispersionsmittels, K das in der Volumeneinheit enthaltene Volumen an disperser Phase und α den Zusatzfaktor, der zum funktionellen Volumen führt, darstellen.

Technische Hochschule, München.

Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper.

Von R. Doerr.

(Eingegangen am 20. August 1920.)

(Aus dem hygienischen Institut der Universität Basel. Vorsteher: Prof. R. Doerr.)

Menschen Serum und Menschen Antiserum vom Kaninchen liefern ein Reaktionsgemisch, welches bei einem genügenden Gehalt an Elektrolyten (NaCl) einen Teil seiner im Solzustand befindlichen artspezifischen Globuline als Gel, d. h. in Form eines lockeren, weißlichen Niederschlages abscheidet. Vermöge seiner Zusammensetzung aus Globulinen ist dieser Niederschlag in destilliertem Wasser unlöslich; er löst sich aber auch nicht in einprozentigem NaCl, ganz im Sinne der herrschenden Auffassung, nach welcher es gerade der Elektrolyt ist, welcher die Ausflockung der Eiweißkolloide bedingt, sobald diese infolge der vorausgegangenen Bindung zwischen Präzipitinogen und Präzipitin ihre Stabilität eingebüßt und sich in ihrer Empfindlichkeit gegen fallende Salze dem Verhalten

hydrophober Kolloide angenähert haben. In $\frac{n}{10}$ NaOH lösen sich dagegen spezifische Niederschläge restlos und völlig klar.

Zur Erzielung spezifischer Präzipitate ist bekanntlich die Einhaltung bestimmter quantitativer Verhältnisse zwischen den beiden Reaktionskomponenten (präzipitinogenes Eiweiß und präzipitierendes Serum) erforderlich, und zwar in einem doppelten Belange.

Zunächst hindert ein Ueberschuß von Präzipitinogen die Präzipitation (Michaëlis und Oppenheimer); daß das artspezifische Eiweiß hierbei nicht als einfaches Schutzkolloid, sondern tatsächlich als Antigen wirkt, läßt sich eben durch die Spezifität dieser Hemmung leicht beweisen. Nur ein Ueberschuß an Menschen-

serum stört die Flockung eines Reaktionsgemisches von Menschenserum und korrespondierendem Präzipitin, nicht aber ein äquivalenter Zusatz von Pferdeserum bei reaktionsfähiger Menge von Menscheneiweiß. Nach Landsteiner's letzten Arbeiten zu urteilen kommt die Antigenfunktion und ihr wesentlichstes Attribut, die Spezifität, im geschilderten Hemmungsphänomen sogar reiner zum Ausdruck, als in der Bildung der spezifischen Niederschläge, weil sie im ersten Falle von der Bedingung der Verkettung mit einem kolloiden Eiweißträger anscheinend weitgehend abgelöst werden kann. Läßt man den Antigenüberschuß auf das bereits gebildete, aus dem Reaktionsgemisch isolierte und mit einprozentigem NaCl auf der Zentrifuge gewaschene Präzipitat einwirken, so kann das letztere (speziell bei 37° C, oft aber auch schon bei Zimmertemperatur) wieder in Lösung gehen, d. h. in ein Globulinsol rückverwandelt werden; doch vollzieht sich dieser Prozeß nur, wenn die Niederschläge eine bestimmte Zusammensetzung haben, und erfordert weit größere Antigenmengen oder richtiger höhere Antigenkonzentrationen als die Hemmung des Präzipitationsvorganges. Die Abhängigkeit der Reversibilität des Gels durch Antigenkontakt von den quantitativen Bedingungen seiner Entstehung lehrt folgendes Beispiel:

Versuch.

a) Ein Niederschlag aus 10 ccm 0,85 prozentigem NaCl + 0,02 ccm Menschenserum + 1,0 ccm Antimenschenserum von Kaninchen 7 wird abzentrifugiert, gewaschen, in 1,5 ccm 0,85 prozentigem NaCl aufgeschwemmt und je ein Drittel versetzt:

1. mit 1 ccm Pferdeserum: bleibt trübe, setzt allmählich wieder einen massigen Niederschlag ab.
2. mit 5 ccm Pferdeserum: verhält sich wie 1.
3. mit 1 ccm Menschenserum: zeigt sofort deutliche Aufhellung, wird nach mehrstündigem Stehen ganz klar.

b) Ein zweiter Niederschlag aus 50 ccm NaCl + 0,2 ccm desselben Menschenserums + 4 ccm des gleichen Präzipitins wird abzentrifugiert, gewaschen, in 12 ccm NaCl aufgeschwemmt und je $\frac{1}{12}$ versetzt:

1. mit 2,5 ccm NaCl: bleibt trübe, scheidet ein Präzipitat ab,
2. mit 7,0 ccm NaCl: wie 1,
3. „ 2,5 „ Pferdeserum: wie 1,
4. „ 7,0 „ „ „ 1,
5. „ 1,5 „ Menschenserum: wie 1,
6. „ 2,5 „ „ „ 1,
7. „ 1,9 „ Antimenschenserum von Kaninchen 7: wie 1.

Im Prinzip kann wohl kein Zweifel bestehen, daß die Hemmung der Niederschlagsbildung und die nachträgliche Lösung fertiger Präzipitate auf identischen Ursachen beruhen müssen, wofür

ja abgesehen von anderen Momenten auch die Tatsache spricht, daß es sich in beiden Fällen um spezifische Antigenwirkungen handelt. Wo sich daher die Hemmung beobachten läßt, sollte auch die Lösung durch Antigen möglich sein; gelingt die letztere trotz Variierung der quantitativen Beziehungen der Reaktionskomponenten nicht, so kann der Grund entweder in einer sekundären Verfestigung (Hysteresis) des Präzipitates oder darin liegen, daß die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Antigenkonzentration bei gegebenem Reaktionsvolum nicht erreicht werden kann.

Daß umgekehrt ein Ueberschuß an präzipitierendem Serum die Präzipitation zu verhindern vermag bei einer an und für sich reaktionsfähigen Antigenkonzentration, ist bei der Relativität aller zwischen Antigenen und ihren kolloiden Antagonisten auftretenden Wirkungen a priori anzunehmen und auch direkt konstatiert worden. Allerdings bekommt man diesen Fall bei den üblichen Versuchsanordnungen viel seltener zu Gesicht als die Hemmung durch Antigenüberschuß und daran ist die zweite, meines Erachtens bisher noch immer zu wenig beachtete quantitative Voraussetzung der Niederschlagsbildung in Immunkolloiden schuld.

Ermittelt man nämlich ein für die Entstehung des Niederschlages optimales Verhältnis von Präzipitinogen und Präzipitin und verringert man nun unter Konstanthaltung des einen Faktors den anderen, so wird man gewahr, daß die Antigenkonzentrationen außerordentlich herabgesetzt werden können, während ein Versuch einer Reduktion des präzipitierenden Serums alsbald ein Ausbleiben der Präzipitation nach sich zieht. Beträgt z. B. das Reaktionsvolum 1,0 ccm, so kann man unter Umständen noch mit 0,0001 ccm Antigen (etwa mit Menschenserum) einen mächtigen Niederschlag erzielen, wenn genügend Antiserum vorhanden ist; verringert man aber die absolute Menge und damit die Konzentration des letzteren, so wird die Masse des Niederschlages von 0,1 ccm Antiserum an rasch abfallen und die Ausflockung schon in den nächsten Verdünnungen sistieren, auch wenn das Quantum Eiweißantigen an sich betrachtet völlig ausreichend wäre.

Die Differenz zwischen den für die Entstehung eines Niederschlages notwendigen Mengen von Eiweißantigen einerseits und von Antiserum andererseits gilt für die ganze quantitative Reaktionsbreite der beiden Faktoren, ist somit nicht nur in Form der Minima erkennbar, sondern im Bereiche der Optima und Maxima ebenso

deutlich ausgeprägt; die Differenz des Maxima z. B. äußert sich wie bereits erwähnt dadurch, daß eine Hemmung der Präzipitation durch Antigenüberschuß weit leichter und früher eintritt, als durch Steigerung der relativen Konzentration des Antiserums.

Das Studium der Minima wird aber insofern ergebnisreich, als es zu einer, wenn auch nur einseitig bestimmten, so doch sehr wichtigen Aussage über den Anteil führt, mit welchem die beiden Reaktionskomponenten in die Masse des Niederschlages eingehen. Läßt man nämlich minimale Dosen Eiweißantigen mit ausreichenden Mengen präzipitierenden Antiserums abreagieren, so erzielt man Niederschläge von solchem Volumen, daß der bloße Augenschein ihre ausschließliche Entstehung aus ausgeflocktem Antigeneiweiß als eine Unmöglichkeit erkennen läßt; es muß also auch das Antiserum partizipieren, und zwar in hohem Grade. Diese schon von E. P. Pick, Leblanc, Linossier und Lemoine, Camus u. a. angebaute Erkenntnis konnte in zwingender Art bewiesen werden, als man die volumetrische Abschätzung der antigenen Eiweißlösungen sowohl als auch der spezifischen Präzipitate durch die Bestimmung der Trockengewichte ersetzte. Auf diesem Wege zeigte Moll 1903, daß das Gewicht des Niederschlages jenes des zur Reaktion verwendeten Eiweißantigens um das zehnfache übertreffen kann, daß somit neun Zehntel des Präzipitates aus dem Antiserum herrühren müssen; 1908 erzielten Welsh und Chapman mit 1 mg Eialbumin ein spezifisches Präzipitat, welches 26 mg wog und 1909 steigerten Calmette und Massol bei Verwendung von Schlangengift und präzipitierenden Antiserum dieses Verhältnis auf 1:35.

Ich habe dann 1911 mit Moldavan die Provenienz der Hauptmasse der Niederschläge aus dem Eiweiß des Immunserums durch die inzwischen in die Technik eingebürgerten anaphylaktischen Reaktionen bestätigt. Wir stellten Präzipitate aus Rinderserum und Antirinderserum vom Kaninchen her und konnten mit den mehrfach gewaschenen Präzipitaten Meerschweinchen gegen Kanincheneiweiß sensibilisieren, also gegen das artspezifische Globulin des Immunserums, während die Sensibilisierung gegen das Präzipitinogen, nämlich gegen Rindereiweiß, bei Einhaltung bestimmter quantitativer Bedingungen mit keinem Teil des Reaktionsgemisches gelang.

Es ist also schon seit ziemlich langer Zeit bekannt, daß „die Auffassung vom Immunserum als präzipitierender und vom Antigen als präzipitabler Substanz“ nicht dem effektiven Reak-

tionsgeschehen entspricht; die dahin abzielenden Ergebnisse der interferometrischen Analyse des Präzipitationsphänomens durch P. Hirsch und K. Langenstraß haben gelehrt, daß auch die Anwendung empfindlicher und exakter optischer Methoden an diesem wissenschaftlichen Tatbestand nichts ändert, der ja Ursache war, warum man den Ausdruck präzipitable Substanz für das Antigen fallen ließ und ganz allgemein durch den Terminus: „Präzipitinogen“ ersetzte. Die Bezeichnung „präzipitable Substanz“ würde, wie J. Bordet richtig bemerkt, viel eher auf das präzipitierende Antiserum passen, für welches man indes vorläufig den Namen „Präzipitin“ beibehält, obwohl es derzeit sehr fraglich ist, ob die damit vindizierte aktive, gegen das Antigen gerichtete Rolle den Eiweißkolloiden der Immunsera tatsächlich zukommt (vgl. hierzu Langenstraß).

Das auffallende Ueberwiegen des Antikörpers bzw. des Immunserums über das Eiweißantigen charakterisiert auch noch eine zweite Reaktion, die Anaphylaxie. Wählt man, um die Mengen des reagierenden Antiserums genau abzustufen zu können, die passiv anaphylaktische Versuchsanordnung, und variiert nun, genau wie das soeben für die Präzipitation beschrieben wurde, einerseits die Dosen des passiv präparierenden Antieiweißserums vom Kaninchen, andererseits die Quantitäten des intravenös injizierten schockauslösenden Antigens, so erhält man ein getreues Spiegelbild der bei der Niederschlagsbildung in vitro zu beobachtenden Verhältnisse. Doerr und Ruß haben auf diese engen quantitativen Beziehungen zwischen Anaphylaxie und Präzipitation zuerst hingewiesen und ich habe auf dieses Argument gestützt die anaphylaktischen Vorgänge als eine Globulinflockung, als eine Präzipitation in vivo bezeichnet (vgl. Doerr und Moldovan), ein Standpunkt, den ich auch heute noch unverändert einnehme.

Das der Präzipitation und der Anaphylaxie gemeinsame Moment liegt wohl darin, daß in beiden Fällen das Eiweißantigen im lösungsartigen Zustand, als homogenes Eiweißsol in Reaktion tritt. Hat das Antigen die Form einer wässrigen Suspension, einer Aufschwemmung korpuskulärer Elemente von mikroskopischen Dimensionen (Bakterien, Protozoen, Erythrozyten usw.), dann ändert sich das quantitative Verhalten des Antiserums: es bewirkt die Reaktion (Agglutination, Cytolyse) schon in sehr geringen Konzentrationen (1:1000, ja 1:100000). Ein Ueberschuß von Immunserum (1:10 bis

1:50 oder mehr) würde die Ausflockung der Zellsuspension sogar stören, ein Ereignis, welches als „untere Hemmungszone“ zu den alltäglichen Laboratoriumserfahrungen gehört. Dieser Gegensatz zwischen Agglutination und Präzipitation ist nicht ohne weiteres verständlich und meines Erachtens auch bis jetzt noch nicht befriedigend erklärt. Einerseits sieht man sich gegenwärtig wohl allgemein genötigt, beide Reaktionen als wesensgleiche Prozesse, als Elektrolytflockungen des Komplexes Eiweißantigen-Eiweißantikörper zu betrachten; die Entdeckung der Bakterienpräzipitine durch R. Kraus hat den ersten Anstoß zu einer solchen einheitlichen Auffassung von Agglutination und Präzipitation gegeben (Paltauf) und die Fortschritte der Kolloidchemie, speziell die Arbeiten über die Rolle der Salze bei beiden Reaktionen (Bordet, Joos u. A.) haben die unitarische Hypothese ziemlich sicher fundiert. Der Unterschied würde — und diese Darstellung gibt z. B. neuerdings Bordet — nur darin liegen, daß die ausgeflockten Elemente bei der Agglutination relativ sehr groß, bei der Präzipitation dagegen außerordentlich klein sind, also in der enormen Differenz des Dispersitätsgrades der ausfällbaren Partikel des Eiweißantigens. Dafür scheint zu sprechen, daß bei Ueberführung des Bakterien-eiweißes in Lösung sofort die quantitativen Gesetze der Präzipitation an Stelle jener der Agglutination treten, daß also zur Flockung wieder große Mengen Immunsorum erforderlich werden. Es braucht aber kaum auseinandergesetzt zu werden, daß diese Präzisierung des Sachverhaltes den Kernpunkt des Unterschiedes zwischen den beiden Reaktionen nicht berührt; sie setzt sich vielmehr mit der Beobachtung in Widerspruch, indem sie das Eiweißantigen auch bei der Präzipitation als die präzipitable, als die ausfällbare Substanz hinstellt, was nach früheren Ausführungen nicht zutrifft, und sie erklärt nicht, warum der für die Präzipitation notwendige relative Ueberschuß des Immunsorums die Agglutination verhindert.

Angesichts dieser bestehenden Unklarheiten schien es angezeigt, die mit Fällungen einhergehenden Immunitätsreaktionen artspezifischer Eiweißantigene erneut mit möglichst einfachen kolloidchemischen Modellen zu vergleichen, um durch Analyse der letzteren mit modernen Methoden und durch Feststellung ihrer quantitativen Reaktionsgesetze zu eventuellen Aufschlüssen in der einen oder anderen Richtung zu gelangen.

Für die Wahl der Kolloidmodelle was das Bestreben entscheidend, nur eine Reaktions-

komponente, das Immunsorum, mit einem Faktor bekannter chemischer Zusammensetzung zu vertauschen, die andere jedoch in Form von Zellen oder Serumeiweiß beizubehalten; dieser Weg bot mehr Aussicht als der Ersatz von Antikörper und Eiweißantigen durch zwei andere, aufeinander flockend wirkende Stoffe. Unter dieser Voraussetzung eröffneten sich zwei Möglichkeiten. Die eine bestand in der Substitution des Immunsorums durch ein anderes Kolloid; oder man konnte daran denken, noch einen Schritt weiterzugehen, das dem Immunsorum korrespondierende zweite Kolloid ganz wegzulassen und die Flockung des „Eiweißantigens“ durch Kationen von höherer Fällungskraft, als sie den Na-Ionen der NaCl-Lösung zukommt, zu erzielen. In letzterem Falle entsprach allerdings das Modell nicht mehr ganz dem Original; dafür ergaben sich aber relativ einfache Beziehungen und im Prinzip liefen ja beide Methoden auf dasselbe hinaus, nur daß sich die erste als Umweg präsentierte, dessen eventuelle Bedeutung nachträglich ebensogut zu ermitteln war.

Im allgemeinen wächst die fällende Wirkung der Kationen mit ihrer Wertigkeit (H. Schulze, Hardy und Whetham). Es existieren jedoch neben der Wertigkeit auch noch andere Beziehungen. So konnte R. Mines zeigen, daß einfache und komplexe dreiwertige Kationen nur auf typische Suspensoide oder lyophobe Kolloide gleichartig einwirken, daß dagegen typische Emulsionen oder Emulsionskolloide nur gegen einfache dreiwertige Kationen empfindlich sind, nicht aber oder doch nur 100 mal weniger gegen komplexe. In 5 ccm verdünnten Eiklars erzeugten z. B. 15 Tropfen einer $\frac{m}{100}$ Lösung von YCl_3 Trübung, während sogar 20 Tropfen einer $\frac{m}{10}$ Lösung von $Co(NH_3)_6Cl_3$

keine Eiweißflockung hervorriefen. Wie schon aus diesem Beispiel hervorgeht, hat Mines hauptsächlich eine Gruppe einfacher dreiwertiger Kationen, nämlich jene der seltenen Erden (La, Ce, Y, Pr, Nd, Gd, Yb, Sm usw.) studiert: er tat dies, weil die Salze derselben in ihren Lösungen nicht der hydrolytischen Dissoziation unterliegen, wie das sonst bei den Salzen mehrwertiger (insbesondere vier- und fünfwertiger Ionen) meist der Fall ist (H. Ley). Solche Dissoziationen verändern nämlich die Wasserstoffionenkonzentration wie auch die Konzentration der freien Kationen des fraglichen Salzes und schalten dadurch Faktoren ein, welche

die Beurteilung der reinen Kationenwirkung erschweren. Mines konstatierte nun, daß den dreiwertigen Kationen der seltenen Erden starke Giftwirkungen auf das ausgeschnittene Froschherz zukommen, ferner daß sie auf rote Blutkörperchen agglutinierend und wie bereits erwähnt, auf native Eiweißsole (Eiklar, Hämoglobin) flockend wirken; die letzten zwei Angaben ließen die Salze der seltenen Erden für die hier beabsichtigten Zwecke als geradezu prädestiniert erscheinen.

In diesem Sinne sprachen auch andere Angaben in der Literatur. Biltz, Much und Siebert, Landsteiner und Jagič, Girard, Mangin und V. Henri hatten schon 1904 mitgeteilt, daß Hydrosole des Zirkon- und Thoroxys, sowie jene der Kieselsäure Bakterien-suspensionen ausflocken. Indes handelte es sich hier um kolloide Verteilungsformen von Thoriumverbindungen. 1914 publizierte aber A. Simonini aus meinem Laboratorium eine Arbeit, in welcher er nachwies, daß der kolloide Zustand des Thoroxys für die Agglutination nicht unerläßlich sei, sondern daß das gut kristallisierende Thorinitrat schon in sehr niedriger Konzentration (1‰ und darunter) die verschiedensten Bakterienarten aus ihren Aufschwemmungen unter Verklumpung ausfällt. Frouin und Moussali, denen alle bisher zitierten Veröffentlichungen unbekannt geblieben zu sein scheinen, konnten in jüngster Zeit identische Beobachtungen über Bakterienagglutination durch Thorinitrat und Lanthansulfat machen.

Nach allem gewinnt es den Anschein, als ob die fällende Kraft der Kationen seltener Erden auf Kolloide überhaupt und auf Emulsionskolloide speziell nicht allein auf ihrer Wertigkeit beruhen würde; vielmehr dürfte dieser Kationengruppe eine kolloidchemische Sonderstellung*) zukommen, die sich in mehrfachen Belangen äußert.

*) Die Behauptung von Frouin und Ledebt, daß man durch intraperitoneale und intravenöse „Immunisierung“ von Kaninchen mit den Salzen seltener Erden hämolytische, inaktivierbare und durch Komplement reaktivierbare Ambozeptoren ohne Artspezifität (d. h. für alle möglichen Arten von Blutkörperchen) erhält, wäre darnach angetan, diese Sonderstellung noch mehr zu markieren und grundlegende Vorstellungen der Immunitätslehre zu erschüttern. Sie erwies sich aber bei genauer Nachprüfung als irrig. Ich habe sieben Kaninchen durch vier Monate mit ziemlich großen Dosen von Thoriumsulfat, Cersulfat, Cerochlorid, Lanthannitrat, Praseodymnitrat usw. injiziert und nie eine Erhöhung der schon vor Beginn der Behandlung vorhandenen Normalambozeptoren oder eine Entstehung neuer hämo-

Damit war sonach die Zusammensetzung der geeignetsten Kolloidmodelle aus einer Zellsuspension oder einem Eiweißsol und einer (dialysablen) echten Lösung eines Salzes einer seltenen Erde entschieden. Leider war es aber nicht möglich, nur die nicht dissoziierenden Salze der dreiwertigen Kationen zu verwenden, auf welche sich Mines beschränken konnte; zur Wiederauflösung (Dispersion) der Eiweißflockungen war ein kräftiger dispergierendes Kation notwendig und ein solches fand sich in dem vierwertigen Thorium. Da die Lösungen der Thorsalze stark dissoziieren, so gelten natürlich für die im folgenden angestellten Vergleiche zwischen Thor-, Cer- und Praseodymverbindungen die Einwände von Mines. Indessen kam es hier fürs erste nur auf rohe Schätzungen an, und außerdem spielt der Vergleich verschiedener Salze untereinander für das Wesen der Versuche und ihre Deutung keine entscheidende Rolle.

I. Agglutination.

Zu den meisten der nachstehend beschriebenen Versuche wurde neutrales, vom Kristallwasser befreites Thoriumsulfat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ verwendet, welches sich in destilliertem Wasser und 0,85proz. NaCl-Lösung langsam (innerhalb von 1—3 Stunden, je nach der herzustellenden Konzentration), aber völlig klar löst. Die notwendigen Verdünnungen wurden aus den ein- bis zweiprozentigen Stammlösungen durch Zusatz von Aq. dest. oder 0,85proz. NaCl hergestellt. Mit Alkalikarbonaten liefern alle Thoriumsalzlösungen voluminöse, weißlich-flockige Niederschläge, welche unter dem Mikroskop amorph aussehen. Setzt man Reaktionen von Na_2CO_3 und $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ in destilliertem Wasser an, und zwar derart, daß man bei konstanter Menge des einen Reagens das andere fortschreitend vermindert und umgekehrt, so kann man sich leicht überzeugen, daß solche Reihen eine untere und obere Hemmungszone erkennen lassen, mit anderen Worten, daß ein relativer Konzentrationsüberschuß eines Faktors die Bildung des Niederschlages verhindert.

lytischer Immunambozeptoren konstatiert. Der Irrtum der beiden Autoren dürfte darauf beruhen, daß sie es unterließen, das Serum ihrer Kaninchen vor Einleitung der Injektionen auf den Gehalt an normalen Antikörpern auszuwerten; die Titer, welche sie durch Zufuhr der seltenen Erden zu erzielen vermeinten, entsprechen in ihrer geringen Höhe durchaus den Wirkungsstärken normaler Kaninchensera.

a) Reaktionsvolum = 3 ccm, konstante Menge Thorsulfat, fallende Mengen Na_2CO_3 .

	+ 2 ccm		st. Op. *)
	+ 1,5 "		"
	+ 1,0 "		"
1 ccm	+ 0,8 "		"
0,5 proz.	+ 0,6 "	1 proz.	sehr st. Op.
Th $(\text{SO}_4)_2$	+ 0,4 "	Na_2CO_3	++++
	+ 0,2 "		++++
	+ 0,1 "		Op.

*) st. Op. = starke Opaleszenz, +++ = voluminöser, ++ = mäßiger Niederschlag.

b) Reaktionsvolum = 3 ccm, konstante Menge Na_2CO_3 , fallende Dosen Th $(\text{SO}_4)_2$.

	+ 2 ccm	1 proz. Th $(\text{SO}_4)_2$	—
	+ 2 "		Op.
	+ 1,5 "		++++
	+ 1,0 "		++++
1 ccm	+ 0,8 "		++++
0,2 proz.	+ 0,6 "	0,5 proz.	++++
Na_2CO_3	+ 0,4 "	Th $(\text{SO}_4)_2$	++++
	+ 0,2 "		Op.
	+ 0,1 "		—

Die Niederschläge, welche sich bereits gebildet haben, lösen sich in einem Ueberschusse sowohl von Thorsulfat als von Na_2CO_3 ; das schließliche Endprodukt kann nach den in der chemischen Literatur vorhandenen Angaben als Doppelsalz mit Soda: $\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ unter besonderen Vorsichtsmaßregeln isoliert werden. Sowohl die Hemmung der Niederschlagsbildung durch relativen Konzentrationsüberschuß eines Faktors als auch die nachträgliche Lösung der fertigen Niederschläge in einer der beiden Reaktionskomponenten erinnern sehr an die Verhältnisse bei der Präzipitation. Ich möchte hierauf nicht weiter eingehen und nur bemerken, daß sich Niederschläge aus Thorsulfat und Na_2CO_3 auch in ThCl_4 lösen, nicht aber in Praseodymnitrat oder Cerochlorid, daß sich also anscheinend die Thorsalze gegenseitig vertreten können, nicht aber die verschiedenen Kationen der seltenen Erden. Weiter wäre zu betonen, daß wie bekannt auch die Salze anderer seltener Erden (Cer, Praseodym usw.) mit Na_2CO_3 Niederschläge geben, daß aber diese Reaktionen die Phänomene der Hemmung und der Reversibilität durch Konzentrationsüberschuß eines Faktors nicht zeigen.

Thorsulfat agglutiniert alle (untersuchten) Bakterienarten, Hefezellen, Schimmelpilzsporen usw., und zwar in so starken Verdünnungen, daß die Agglutination als bequemes Mittel zum Nachweis freier Thorsalze in wässrigen Flüssigkeiten verwendet werden kann, falls die Konzentrationen 1:5000—6000 nicht unterschreiten. Allerdings sind die Grenzverdünnungen, in welchen Thor-

sulfat noch agglutiniert, nicht immer die gleichen und hängen wie bei der Immunagglutination von der Dichtigkeit der benutzten Bakterien-suspension, dann aber auch von der Art der Mikroorganismen ab.

Agglutination verschiedener Mikroorganismen durch Thorsulfat (Reaktionsvolum 2 ccm).

Thor-konzentr.	Staphyl.	B. mesent.	Anthrax	X ₁₉
1:1000	+++	+++	+++	+++
1:2000	++	++	+++	+++
1:4000	—	—	+++	+++
1:6000	—	—	+++	+
1:8000	—	—	+++	—

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Proteus- oder Typhusbakterien für solche Untersuchungen wegen ihrer leichten Fällbarkeit geeignet sind und daß die Differenzen zwischen nahe verwandten Bakterienarten weder konstant noch groß genug sind, um darauf etwa eine Unterscheidung der Spezies zu basieren.

Erwärmen auf 56° C schwächt die Fällbarkeit nicht ab, längeres Kochen reduziert sie ganz unbedeutend, Erhitzen auf 70° C etwas, aber nicht wesentlich stärker; bei den Proteus-X₁₉-Stämmen ergeben sich daher wesentliche Unterschiede gegenüber der Agglutination durch Fleckfieberserum auf die ich an anderer Stelle zurückkommen werde. Die Verklumpung, welche sehr rasch (innerhalb weniger Minuten) eintritt, ist irreversibel; nach wiederholtem Waschen und Wiederaufschwemmen der Thorbakterien in NaCl-Lösung erfolgt die Flockung und Sedimentierung stets mit unverminderter Geschwindigkeit.

Ein Ueberschuß von Thorsulfat verhindert die Ausflockung; diese „unteren Hemmungszonen“ sind in der Regel sehr deutlich markiert:

Agglutination von Typhusbazillen durch Thorsulfat (Reaktionsvolum 2 ccm).

Thorkonzentration	Ergebnis
1:135	—
1:166	—
1:250	—
1:500	++
1:1000	++++
1:2000	++++

Thorsulfat und andere wasserlösliche Thorsalze schädigen lebende Zellen und töten dieselben bei genügender Konzentration und Einwirkungs-dauer ab, sind somit ziemlich intensive Gifte für pflanzliches oder tierisches Protoplasma. Soweit es sich um Bakterien handelt, haben schon A. Simonini sowie Frouin u. Moussali über

desinfektorische Effekte der Thorverbindungen sowie der Salze anderer seltener Erden berichtet; diese Angaben konnte ich bestätigen und für tierische Zellen (Trypanosomen, Spirochaeten, Infusorien usw.) erweitern. Es ergaben sich hierbei sehr interessante Details, speziell auch in morphologischer Beziehung, von denen ich nur einige wenige, für den Mechanismus der Agglutination wichtige Punkte hervorhebe.

Bewegliche Zellen werden durch Thorsulfat schon in sehr starken Verdünnungen immobilisiert und eigentümlich starr; doch ist der Verlust der Beweglichkeit keineswegs gleichbedeutend mit dem Zelltode, der erst später und bei höheren Konzentrationen erfolgt, wobei die Empfindlichkeit der Zelle von ihrer Art abhängt. Typhusbazillen z. B. werden schon durch Verdünnungen von 1:5000 partiell geschädigt, durch solche von 1:2000 bereits in 7 Minuten (vielleicht auch noch früher) abgetötet; Naganatrypanosomen verlieren ihre Motilität in 1⁰/₀₀ Thorsulfat schon in wenigen Sekunden, ihre Infektiosität für weiße Mäuse in längstens 15 Minuten; Rekurrensspirochaeten dagegen werden zwar auch rapide gelähmt, sind aber noch nach 55 Minuten langem Aufenthalt in 1⁰/₀₀ Thorsulfat infektiös und ertragen sogar eine 10 Minuten lange Einwirkung von 2⁰/₀₀ Thorsulfat ohne Einbuße der Virulenz. Erst ein 15—30 Minuten langer Aufenthalt in 2⁰/₀₀ Thorsulfat schädigt die Rekurrensspirochaeten so weit, daß sie weiße Mäuse bei intraperitonealer Infektion nicht mehr zu infizieren vermögen.

Bakterien- und Schimmelpilz-Sporen sind sehr resistent und werden selbst durch mehrtägiges Liegen in 1—2⁰/₀₀ Thorsulfat ihrer Wachstumsfähigkeit nicht beraubt. Offenbar beruht diese Resistenz auf der Impermeabilität der Sporenmembran, so daß also das Thorium mit Sporenhalt gar nicht in Kontakt treten kann; da aber die Sporen ebensogut agglutinabel sind wie die vegetativen Formen, darf man wohl schließen, daß die Agglutination bloß durch Beeinflussung oder Veränderung der äußeren Zelloberfläche zustande kommt, nicht aber durch engere Wechselwirkung von Protoplasma-Eiweiß und Thor-Kation. Wahrscheinlich gilt das für die Immunagglutination in gleicher Weise wie für das Bakterien-Thor-Modell.

Die Unabhängigkeit der Agglutination lebender Zellen von ihrer Abtötung zeigt sich übrigens nicht nur bei den Sporen, sondern auch bei den vegetativen Bakterienformen. Hohe Konzentrationen von Thorsulfat (1:100) agglutinieren

nicht (untere Hemmungszone), töten aber ab; starke Verdünnungen dagegen (1:4000) flocken oft noch Bakteriensuspensionen aus, ohne (bei entsprechender Einwirkungszeit) die Wachstumsfähigkeit zu vernichten.

Mit Hilfe der Agglutination läßt sich auch die Dialysierbarkeit des Thorsulfats sehr einfach nachweisen. Füllt man nämlich ein- bis zwei-prozentige Lösungen von Thorsulfat (in Aq. dest. oder in 0,85proz. NaCl) in Fischblasen, Pergamentschläuche, Abderhalden'sche Hül-sen, deren Undurchlässigkeit für echte Kolloide geprüft wurde, und dialysiert gegen destilliertes Wasser oder 0,85proz. NaCl, so findet man in der Innen- und Außen-Flüssigkeit nach relativ kurzer Zeit den gleichen Gehalt an freiem Thorsalz, was durch den gleichen „agglutinierenden Titer“ für eine bestimmte Bakterienart ohne besondere Mühe festzustellen ist. Diese Versuche wurden so oft und mit so verschiedenen Dialysiermembranen wiederholt, daß kein Zweifel bestehen kann, daß die agglutinierende Wirkung dem gelösten, dialysablen und kristallisierbaren Thorsulfat als solchem und nicht etwa einer kolloiden Verunreinigung (etwa mit Thoroxyd) zukommt. Uebrigens agglutinieren auch andere Thorsalze wie z. B. Thorchlorid, Thor-nitrat, Thorammoniumnitrat, welche sämtlich gut kristallisieren und dialysieren; ferner kann man Agglutinationen auch mit den Salzen anderer seltener Erden (geprüft wurden Lanthannitrat, Praseodymnitrat, Cerochlorid, Ceroammoniumnitrat) ausführen, so daß die Komposition des hier benützten Modelles aus einem Eiweißkolloid (Zellsuspension oder Sol) und einem fällenden Elektrolyten (mit einem hochwertigen Kation aus der Gruppe der seltenen Erden) gesichert erscheint. Von Cero-, Praseodym- oder Lanthan-Salzen sind behufs Ausflockung höhere Konzentrationen erforderlich; vergleichende Studien wurden angestellt, sind aber für unsere Betrachtung nicht wesentlich, können daher hier übergangen werden.

II. Präzipitation.

Thorsulfat gibt mit Serum Niederschläge, welche in destilliertem Wasser und 0,85 prozentigem NaCl unlöslich sind, welche sich dagegen in NaOH glatt (wie spezifische Präzipitate) lösen.

Für die Entstehung der Niederschläge ist das Verhältnis der Mengen (Konzentrationen) der beiden Reaktionskomponenten zueinander entscheidend, insofern als ein relativer Ueberschuß von Thorsulfat oder auch umgekehrt von Serum die Präzipitation völlig hindert; diese

„unteren Hemmungszonen“ sind absolut gesetzmäßig, falls man gleiche Reaktionsbedingungen wählt und insbesondere auch das gleiche Serum benützt. Es ist ja bekannt, daß der Eiweiß- und speziell der Globulingehalt der verschiedenen Tiersera differiert, woraus sich natürlich Verschiebungen der Fällungsgrenzen ergeben müssen, wie der folgende Versuch lehrt, der auch die untere Hemmungszone bei Thor- bzw. bei relativem Serum-Ueberschuß gut erkennen läßt.

Versuch.

Reaktionsvolum 3 ccm. Jedes Röhrchen enthält 2,5 ccm einer Serumverdünnung von 1:10, dann die angegebene Menge $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ in 0,85proz. NaCl (0,5 ccm).

Thordosis g	Serumart:			
	Pferd	Rind	Kaninchen	Meerschweinchen
0,00017	—	—	—	—
0,00033	Op.	f. —	—	—
0,0005	st. Op.	Op.	Op.	Op.
0,00066	+	+	+	st. Op.
0,00082	++	++	++	„ „
0,001	+++	+++	+++	+
0,0013	++++	++++	++++	++
0,007	st. Op.	++++	+++	„
0,008	„ „	++++	+	„
0,01	Op.	+++	st. Op.	„
0,013	Sp.	+	Op.	—
0,014	—	st. Op.	„	—
0,016	—	Op.	—	—
0,02	—	—	—	—

Das eiweißarme Meerschweinchenserum bleibt also unter diesen Reaktionsbedingungen schon bei Zusatz von 10 mg Thorsulfat klar, das eiweißreiche Rinderserum benötigt bei gleichem Volum das Doppelte, falls die Entstehung einer Dispersitätsverminderung der Globuline hintangehalten werden soll.

Ganz ähnliche Reihen resultieren, wenn man das Quantum Thorsulfat konstant hält (z. B. 1 mg in 2 ccm Reaktionsvolum) und den Serumzusatz abstuft, wie im folgenden, mit Pferdeserum ausgeführten Versuch:

0,001 g Thorsulfat	+ 0,6 ccm Pferdeserum	—
	+ 0,5 „ „	f. —
	+ 0,4 „ „	f. —
	+ 0,35 „ „	Trbg.
	+ 0,3 „ „	st. Trbg.
	+ 0,2 „ „	+++
	+ 0,15 „ „	++++
	+ 0,1 „ „	++++
	+ 0,05 „ „	++++
	+ 0,025 „ „	Trbg.
	+ 0,0125 „ „	Op.
	+ 0,01 „ „	f. —
	+ 0,007 „ „	—

Bei 2 ccm Reaktionsvolum liegt somit die Reaktionsbreite des Pferdeserums mit 1 mg Thorsulfat zwischen 0,025 bis 0,35 ccm, falls man das Auftreten deutlicher Verminderungen der Transparenz als Indikator verwendet, und zwischen 0,035 bis 0,25, wenn man einen Niederschlag erhalten will. Die Reaktionsbreite ist daher ziemlich gering, die absoluten Mengen Pferdeserum sind relativ groß. Vergleicht man obige Reihen mit Auswertungen einer konstanten Präzipitinmenge gegen fallende Antigen Dosen und umgekehrt mit Titrationen eines konstanten Antigenquantums gegen abgestufte Volumina Präzipitin, so wird es ohne weiteres evident, daß man mit Hilfe von Pferdeserum sehr geringe Konzentrationen von Thorsulfat nachweisen könnte, daß dagegen Thorsulfat kein besonders empfindliches Reagens für Serumeiweiß darstellen würde.

So wie Thorsulfat und andere wasserlösliche Thorsalze fallen auch wasserlösliche Salze des Cers, Praseodyms usw. Serumeiweiß; es ergeben sich dabei analoge quantitative Verhältnisse zwischen Eiweiß- und Salzkonzentration, vor allem tritt auch der hemmende Einfluß des einseitigen Ueberschusses einer Reaktionskomponente sehr prägnant in Erscheinung, aber die absoluten Zahlen sind natürlich ganz andere. Würde man z. B. bei einem Reaktionsvolum von 2 ccm 0,001 g Cerochlorid mit fallenden Mengen Pferdeserum z. B. 0,2 — 0,002 ccm versetzen, so würden — wie man sich leicht überzeugen kann — alle Röhrchen klar bleiben und nur im Bereiche von etwa 0,1 — 0,02 ccm wäre eine Spur Opaleszenz wahrzunehmen. Erhöht man jedoch die absolute Menge und damit die Konzentration des Cerochlorids ebenso wie jene des Pferdeserums auf das Zehnfache, so erhält man nachstehende Reihe:

Versuch.			
0,01 g Cerochlorid	{	+ 1,8 ccm Pferdeserum	—
		+ 1,4 „ „	—
		+ 1,2 „ „	Trbg.
		+ 1,0 „ „	st. Trbg.
		+ 0,9 „ „	++++
		+ 0,125 „ „	++++
		+ 0,1 „ „	++++
		+ 0,05 „ „	+++
		+ 0,03 „ „	+++
		+ 0,028 „ „	Op.
		+ 0,025 „ „	„
		+ 0,018 „ „	„
		+ 0,015 „ „	—

In 2 ccm Reaktionsvolum liefern also 10 mg Cerochlorid mit 0,03 — 1,0 ccm Pferdeserum Niederschläge. Es wäre aber irrig, daraus folgern zu wollen, daß im gleichen Reaktionsvolum 1 mg

Cerochlorid mit 0,003 — 0,1 ccm Pferdeserum unter Niederschlagsbildung reagieren müßte; vielmehr erhält man dann für beide Reaktionskomponenten Konzentrationen, welche unter der Reaktionsschwelle liegen, während sie beim Thorsulfat — wie wir gesehen haben — zum Teil (0,035 — 0,1 ccm Pferdeserum) in das Bereich der starken Niederschläge fallen. Ob somit ein Präzipitat entsteht oder nicht, hängt davon ab, daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Serumeiweiß und von fällendem Salz der seltenen Erde besteht, sondern wird auch noch dadurch bestimmt, daß diese Konzentrationen einen gewissen Schwellenwert nicht unterschreiten, der für Thorsalze z. B. weit niedriger ist als für Ceroverbindungen. Diese Schwellenwerte können bestimmt werden, indem man von einem optimalen Reaktionsgemisch ausgeht und nun unter Beibehaltung des Reaktionsvolums sowohl das fällende Salz als auch das Pferdeserum gleichmäßig, d. h. ohne Aenderung ihres Verhältnisses zueinander fortschreitend abnehmen läßt, wie das die nachstehenden Beispiele illustrieren.

Versuch.

a) mit Cerochlorid. — Volum 2 ccm.

0,01 g Cerochlorid	+ 0,5 ccm Pferdeserum	++++
0,009 „ „	+ 0,45 „ „	++++
0,008 „ „	+ 0,4 „ „	++++
0,007 „ „	+ 0,35 „ „	++++
0,006 „ „	+ 0,3 „ „	++++
0,005 „ „	+ 0,25 „ „	++++
0,004 „ „	+ 0,2 „ „	+++
0,003 „ „	+ 0,15 „ „	st. Trbg.
0,002 „ „	+ 0,1 „ „	Op.
0,001 „ „	+ 0,05 „ „	—

b) mit Praseodymnitrat. — Volum 2 ccm.

0,005 g Pras.-Nitr.	+ 0,25 ccm Pferdeserum	++++
0,0045 „ „	+ 0,225 „ „	++++
0,004 „ „	+ 0,2 „ „	++++
0,0035 „ „	+ 0,175 „ „	++++
0,003 „ „	+ 0,15 „ „	++++
0,0025 „ „	+ 0,125 „ „	++++
0,002 „ „	+ 0,1 „ „	+++
0,0015 „ „	+ 0,075 „ „	++
0,001 „ „	+ 0,05 „ „	Trbg.
0,0005 „ „	+ 0,025 „ „	—

c) mit Thorsulfat. — Volum 2 ccm.

0,001 g Thorsulfat	+ 0,1 ccm Pferdeserum	++++
0,0009 „ „	+ 0,09 „ „	++++
0,0008 „ „	+ 0,08 „ „	++++
0,0007 „ „	+ 0,07 „ „	++++
0,0006 „ „	+ 0,06 „ „	++++
0,0005 „ „	+ 0,05 „ „	++++
0,0004 „ „	+ 0,04 „ „	++++
0,0003 „ „	+ 0,03 „ „	Trbg.
0,0002 „ „	+ 0,02 „ „	Op.
0,0001 „ „	+ 0,01 „ „	—

Sehr bemerkenswert ist die Reversibilität der Niederschläge, d. h. die spontane Rückverwandlung des Koagels in ein Sol bei Zusatz einer der beiden Reaktionskomponenten, wozu allerdings von letzteren weit höhere Konzentrationen notwendig sind als jene, welche zur Verhinderung der Niederschlagsbildung ausgereicht hätten. Mischt man z. B. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Pferdeserum (0,1 ccm konzentriertes Pferdeserum) mit 0,2 ccm 0,5 prozentigen Thorsulfat, so entsteht sofort ein mächtiges Präzipitat, zu dessen Lösung ca. 0,9 ccm einprozentiges Thorsulfat oder etwa 1,5 ccm konzentriertes Pferdeserum benötigt werden, während die Hemmung der Ausflockung im ursprünglichen System schon mit weit geringeren Mengen Salz oder Serumeiweiß zu erzielen wäre (vgl. die Tabellen). Die Lösung erfolgt in aller kürzester Zeit, innerhalb einiger Sekunden, und entspricht einer maximalen Dispersion der ausgeflockten Substanzen, wie das aus der vollkommenen Durchsichtigkeit der resultierenden Flüssigkeiten hervorgeht.

Dabei können sich die verschiedenen Sera gegenseitig vertreten: ein Präzipitat aus Pferdeserum löst sich also auch in Rinder-, Menschen- und Meerschweinchenserum. Ebenso ist eine Substitution der Salze verschiedener seltener Erden möglich, so daß z. B. Präzipitate, die man mit Cerochlorid oder Praseodymnitrat dargestellt hat, sofort in den Solzustand übergehen, falls man sie mit einer genügenden Menge entsprechend konzentrierten Thorsulfates in Kontakt bringt, und umgekehrt. Die lösende Wirkung ist der fallenden im allgemeinen proportional; Thorsalze lösen also besser (in geringeren Konzentrationen) als Cer- oder Praseodym-Verbindungen. Altern der Niederschläge vermindert ihre Reversibilität nicht; Präzipitate, aus Menschenserum und Thorsulfat gewonnen, ließen sich noch nach Wochen und Monaten (feuchter Aufbewahrung) ebenso prompt in Rinderserum oder Thorsulfat lösen wie am ersten Tage ihrer Entstehung.

Spezifische Präzipitate (gewonnen aus Eiweißantigen und präzipitierendem Immunserum) lösen sich in Thorsulfat gleichfalls schnell und vollständig, eine Tatsache, die theoretisch und praktisch (versuchstechnisch) Bedeutung hat. Aus dem Kolloidmodell dürfen wir wohl den Schluß ableiten, daß die bei demselben beobachtete Eiweißflockung ebenso wie die Reversion der Flockung durch Ueberschuß einer Reaktionskomponente rein physikalische Vorgänge sind, welche das Eiweiß selbst chemisch intakt lassen. Das geht auch daraus hervor,

daß das durch Thorsulfat gefällte Serumeiweiß sowohl als solches wie auch nach der Wiederauflösung im Thorüberschuß seine Antigen-spezifität unverändert beibehält; man kann mit solchen Präparaten Meerschweinchen spezifisch sensibilisieren und bei sensibilisierten Meerschweinchen durch intravenöse Injektion Schock auslösen. Letzteres Experiment gelingt auch mit den gewaschenen Thoreiweißpräzipitaten, da sie im Blutplasma der gespritzten Tiere offenbar ebenso glatt in Lösung gehen wie in der Eprouvette bei der Vermengung mit konzentriertem Meerschweinchenserum. Da nun spezifische Präzipitate durch Thorsulfat in der gleichen Weise, d. h. auf rein physikalischem Wege dispergibel sind, so liegt die Annahme nicht fern, daß auch der Flockungsvorgang, dem sie ihre Bildung verdanken, ein physikalisches und kein chemisches Geschehen repräsentiert. Technisch erscheint die Möglichkeit einer kompletten, durchsichtige Flüssigkeiten liefernden Lösung spezifischer Präzipitate in Thorsulfat wertvoll, weil diese Prozedur, welche zweifellos weniger eingreifend ist als die Lösung in NaOH , die Aussicht auf eine optische Analyse des Präzipitationsphänomens, wie sie Hirsch und Langenstraß versucht haben, verbessert und das von Doerr und Moldovan begonnene Studium der Zusammensetzung spezifischer Präzipitate mit Hilfe der Anaphylaxie wesentlich erleichtert. Endlich wäre zu erwägen, ob man durch Fällung schwacher Immunsera mit Thorsulfat und Wiederauflösung des Koagels in Immunserum gleicher Art nicht eine Konzentration der Antikörper herbeiführen könnte; ein Vorversuch in dieser Richtung fiel befriedigend aus. Für therapeutisch anzuwendende Heilsera (nach Art der von Gibson, Banzhof, Homer u. A. durch Ammonsulfat konzentrierten Diphtherie- und Tetanussera) müßte man allerdings erst die Giftwirkung der Salze seltener Erden genauer ermitteln, da z. B. Mines gezeigt hat, daß dreiwertige Ionen seltener Erden (La, Ce, Y, Pr, Yb, Sm usw.) schon in Verdünnungen von $0,000001 \text{ n}$ — $0,00001 \text{ n}$ Stillstand des ausgeschnittenen Froschherzens herbeiführen, und daß dieser Stillstand im allgemeinen schwer zurückgeht und speziell bei bloßer Entfernung des aktiven Ionen aus der Durchspülungsflüssigkeit nur langsam der Erholung weicht. Es erscheint aber fraglich, ob im Organismus analoge Verhältnisse bestehen wie in solchen Experimenten. Meerschweinchen von 390 — 420 g ertrugen die rasche intravenöse Injektion von 1,2 — 3,5 ccm 0,5 prozentiger Lösung von Thor-

sulfat ohne sichtbare Störung und bei Kaninchen von 2000 g konnte ich 2 ccm einer einprozentigen Lösung von Thorsulfat oder 2 ccm einer zweiprozentigen Lösung von Cerochlorid bzw. Praseodymnitrat in einem Schuß in die Ohrvenen einspritzen, ohne daß die Tiere auf diesen Eingriff unmittelbar reagiert hätten. Erst auf die intravenöse Injektion von 2 ccm einer zweiprozentigen Lösung von Thorsulfat erfolgte bei einem Kaninchen von 1800 g nach wenigen Minuten ein schwerer anaphylaktoider Anfall; die Atmung setzte nach einigen schnappenden Respirationen völlig aus, die Bulbi traten hervor, der Cornealreflex schwand gänzlich und das Tier lag wie tot da. Nach einigen weiteren Minuten wurden ganz seichte, allmählich sich vertiefende Atemzüge bemerkbar, die Cornealreflexe stellten sich wieder sukzessive ein und wurden normal, das Kaninchen setzte sich auf und war innerhalb einer Viertelstunde so weit erholt, daß es vorgelegtes Futter fraß. Meines Erachtens war der Symptomenkomplex nicht auf die Vergiftung des Herzens durch das Thorkation zu beziehen, wogegen das rasche Zurückgehen der Erscheinungen sprach, sondern auf eine intravasculäre Präzipitation der Globuline des Blutplasmas durch das Thorsalz und eine Reversion dieser Flockung durch das überschüssige Blutplasma, welches die noch funktionierende Herzaktion an die Stätten der Koagulation herabrachte; es dürfte sich also hier um ähnliche Prozesse handeln, wie sie nach der direkten Einbringung kolloider Kieselsäure in die Blutbahn auftreten (Doerr und Moldovan). Allerdings könnte beim Thorsulfat ebenso wie bei der kolloiden Kieselsäure auch Hämagglutination im Spiele sein; aber diese tritt in vitro langsamer ein als die fast momentane Globulinflockung und wird überdies durch das Plasma, welches in gewissem Sinne als Schutzkolloid fungiert, verzögert oder gestört.

Die Schutzwirkung der Eiweißkörper des Plasmas ist es auch, wenn die am Froschherzen beobachtete Vergiftung des Herzmuskels durch intravenös injiziertes Thorsalz oder ähnliche hochwertige Kationen seltener Erden ausbleibt. Das Thorsalz bleibt nämlich nicht frei, sondern geht mit dem Serum-(Plasma-)Eiweiß lockere Verbindungen „Thoralbuminate“ ein, in analoger Weise wie das G. Galeotti für die Präzipitationserscheinungen zwischen Eier-(Serum-)Albumin und Schwermetallsalze (CuSO_4 oder AgNO_3) beschrieben hat; mit diesen Eiweißflockungen durch Schwermetallsalze teilen ja die hier geschilderten Eiweißfällungen durch

seltene Erden die Reversibilität, die Löslichkeit der Niederschläge im Ueberschuß der einen oder der anderen Reaktionskomponente, ein Phänomen, dessen Gesetzmäßigkeiten für Schwermetall-Eiweißsysteme Galeotti graphisch darzustellen vermochte. Daß tatsächlich solche Bindungen eintreten, welche im Reaktionsgemisch vorhandene lebende Zellen vor der Giftwirkung der Thorsalze ebenso schützen, wie etwa Serum-eiweiß die desinfektorische Kraft von HgCl_2 abschwächt, geht aus dem nachstehenden Versuch hervor, demzufolge Thorsulfat in Leitungswasser mehr als zehnmal so stark bakterizid wirkt als in Peptonbouillon.

Versuch.

Zwei Reihen Epruvetten, die eine mit je 10 ccm Peptonbouillon, die andere mit je 10 ccm sterilem Leitungswasser erhalten fallende Zusätze von Thorsulfat und werden mit je 0,05 ccm einer dichten Typhusbazillen-Emulsion beimpft. Nach 20 stündiger Einwirkungsdauer wird je eine Oese aus jeder Epruvette zu einer Gelatineplatte verarbeitet.

Thorzusatz g	Bouillonröhrchen	Leitungswasser- röhrchen
0,001	Zahllose Kolonien	15 Kolonien
0,002	" "	steril
0,003	" "	"
0,004	" "	"
0,005	" "	"
0,006	" "	"
0,007	" "	"
0,01	Zahlreiche	"
0,02	120	"

Die Bindung des Thorsalzes an das Eiweiß zu einem kolloidchemisch unwirksamen Komplex kann auch dadurch demonstriert werden, daß nach der Ausflockung einer Serumlösung mit Thorsulfat die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr agglutinierend (auf Bakterien) wirkt. Ferner kann man weder aus der überstehenden Flüssigkeit noch aus dem Niederschlage durch Dialyse gegen destilliertes Wasser das Thorsulfat in agglutinierend wirkenden Mengen abspalten.

Versuch.

5 ccm Rindereserum + 20 ccm 0,85 prozentige NaCl-Lösung + 5 ccm einprozentiges Thorsulfat geben eine starke Fällung mit klarer, überstehender Flüssigkeit. Die einprozentige Thorlösung hat dabei eine sechsfache Verdünnung erfahren; wäre das Thorsalz an der Reaktion unbeteiligt, so müßte die überstehende Flüssigkeit noch in 10—12 facher Dilution X_{19} -Bazillen ausflocken; sie erweist sich aber auch im konzentrierten Zustande als unwirksam.

Der Niederschlag wird gegen größere Mengen destilliertes Wasser in Hülzen von Schleicher & Schüll dialysiert; die Außenflüssigkeiten werden auf 20 ccm

Volum eingedampft, agglutinieren aber weder im konzentrierten noch im verdünnten Zustande X_{19} .

Die bei der Dialyse der überstehenden Flüssigkeit gewonnene Außenflüssigkeit, auf 3 ccm eingedampft, agglutiniert ebensowenig.

Auch durch Veraschen des Niederschlages und Auslaugen der Asche mit Wasser läßt sich das Thor nicht als Agglutinin gewinnen, was sich wohl aus der Ueberführung des Thorsulfates oder Thorhydroxyds in unlösliches Thoroxyd durch den Glühprozeß erklärt.

Löst man Thoreiweißpräzipitate im Eiweißüberschuß z. B. in konzentriertem Pferdeserum und dialysiert man die erhaltene klare Lösung gegen destilliertes Wasser, so enthält die Außenflüssigkeit keine nachweisbare Spur von agglutinierendem Thorsalz. Der Inhalt der Hülse erscheint stark getrübt, offenbar weil die Globuline infolge des Abdialysierens der Serumsalze ausflocken; setzt man NaCl zu, so erfolgt völlige Klärung.

Nimmt man die Lösung eines Thorpräzipitates in Thorsulfat vor, so gestalten sich die Dinge wie folgt:

Versuch.

1 ccm Pferdeserum + 9 ccm NaCl + 0,3 ccm einprozentiges Thorsulfat gibt einen Niederschlag, welcher durch Zentrifugieren und Waschen isoliert und in 2 ccm zweiprozentigem Thorsulfat gelöst wird. Diese absolut klare Lösung wird, gegen einmal gewechseltes Aq. dest. (2×20 ccm) dialysiert, opaleszent und kann durch Zusatz von NaCl nicht geklärt werden. Die Außenflüssigkeit auf $\frac{1}{10}$ des Volums (= 4 ccm) eingedampft, sollte noch in hohen Verdünnungen (1:50—100) X_{19} agglutinieren, gibt aber nur im konzentrierten Zustande Agglutination, zweifach verdünnt bloß andeutungsweise, vierfach verdünnt nicht mehr.

Daraus erhellt, daß das Eiweiß nicht nur in der Form des Koagels Thorsalz festhält, sondern auch wenn es durch Thorsulfat- oder Serumüberschuß wieder zum Sol dispergiert wurde; erst sehr bedeutende Ueberschüsse werden frei und auch in Gegenwart von Eiweiß dialysabel.

III. Optische Analyse des Kolloidmodelles und der Immunpräzipitation.

Hierzu wurde im allgemeinen die von P. Hirsch und K. Langenstraß angegebene und durchgebildete Methodik verwendet.

Es wurden zunächst die Interferometerwerte (IW) der beiden gelösten Reaktionskomponenten in der 4 cm-Kammer gegen eine Vergleichsflüssigkeit (meist eine bestimmte 0,85 prozentige NaCl-Lösung) ermittelt und daraus der IW eines Gemisches gleicher Volumina beider Komponenten als arithmetisches Mittel der abgelesenen Zahlen berechnet. Trat bei der Vermengung der Reaktionskomponenten eine Flockung auf, so ergab sich für die überstehende

Flüssigkeit ein IW, der hinter der für das Gemisch errechneten Ziffer zurückblieb; die Differenz sollte (wenigstens beim Kolloidmodell) dem Präzipitat entsprechen. Ich machte nun von der ausgezeichneten Dispergibilität der Niederschläge in einem Ueberschusse von Thorsulfat Gebrauch und löste sie in Thorsulfatsolution von bekanntem IW, so daß das Gesamtvolum der Lösung dem Volum des Gemisches der beiden Reaktionskomponenten glich. Dadurch erfuhr der IW der Thorsulfatlösung eine Zunahme, welche bei rein physikalischen Zustandsänderungen dem für das Präzipitat berechneten Differenzwert gleichen mußte. Beim Abmessen der Volumina wurden geaichte Pipetten benutzt und die oft sehr bedeutenden Meßfehler durch relativ große Volumina beider Reaktionskomponenten (mindestens 10 ccm) ausgeglichen. Die Niederschläge wurden scharf abzentrifugiert, die überstehenden Flüssigkeiten sorgfältig und vollständig abgesaugt.

Versuch.

Je 10 ccm Pferdeserum (im Verhältnis von 1:20 mit 0,85 prozentigem NaCl verdünnt) + 0,05 prozentige Thorsulfatlösung werden im Zentrifugenglas vermischt, die Flockung abgewartet, zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgesogen und bis zum ursprünglichen Niveau durch 0,5 Proz. Thorsulfat ersetzt, in welchem sich das Sediment klar löst.

Interferometerwerte:

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum	2238
2. 0,05 Proz. Thorsulfat	156
3. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,05 Thorsulfat in 10 ccm	1197 ber.
4. Ueberstehende Flüssigkeit	224
5. Aus 3 und 4 berechn. Wert des Präzipitates	973 "
6. 0,5 Proz. Thorsulfat	1575
7. Präzipitat in 0,5 Proz. Thorsulfat gelöst	2548 "
8. Wert von 7, direkt am Interferom. abgeles.	2516
9. Differenz zwischen 7 und 8	—32

Versuch.

Hier wurde 40fach verdünntes Pferdeserum benutzt; die Verdünnung erfolgte nicht mit 0,85 prozentigem NaCl, sondern zum Teil mit Aq. dest., um einen niedrigeren IW zu erzielen. Von dieser Pferdeserumlösung wurden 50 ccm mit 50 ccm Thorlösung (IW = 575) vermischt, worauf starke Flockung eintrat; die überstehende Flüssigkeit blieb aber leicht trübe, war jedoch direkt interferometrierbar. Das Präzipitat wurde zuerst in 100 ccm einer zweiten Thorsulfatlösung (IW = 1544) verteilt, löste sich aber nicht, so daß nun zu dieser Mischung neuerlich 100 ccm einer dritten Thorlösung (IW = 2206) zugesetzt werden mußten. Erst jetzt trat innerhalb von etwa 10 Stunden, also ziemlich langsam, komplette Lösung ein. Trotz der vielen Manipulationen war die erzielte Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Erwartung recht befriedigend:

Interferometerwerte:

1. $\frac{1}{40}$ Pferdeserum	734
2. 1. Thorlösung	575
3. Gemisch aus je 50 ccm 1 und 2	654,5 ber.
4. Ueberstehende Flüssigkeit	376

Interferometerwerte:

5. Präzipitat, aus 3 und 4 berechnet	278,5 ber.
6. " verteilt in 100 ccm Thorlösung von IW 1544	1822,5 "
7. Mischung 6, geklärt durch Zusatz von 100 ccm Thorlösung vom IW 2206	2014 "
8. Wert von 7, direkt abgelesen	2010
9. Differenz zwischen 7 und 8	—4

Berücksichtigt man die Fehlerquellen, welche sich bei den verschiedenen Prozeduren des Ansatzens der Reaktion, des Absaugens der überstehenden Flüssigkeit, des Wiederauffüllens mit der die Dispersion der Präzipitate bewirkenden Thorlösung ergeben, und stellt man dieselben der übermäßigen Empfindlichkeit des Interferometers gegenüber, so kann man wohl behaupten, daß die Abnahme des IW im Reaktionsgemisch durch die Entstehung des Niederschlages hervorgerufen wird und daß der durch die Flockung hervorgerufene Substanzverlust (optisch gemessen) im Präzipitate fast quantitativ nachweisbar erscheint; bei Messungen mit dem Pulfrich'schen Refraktometer würden Differenzen von — 32 bis — 4 Trommelteilen zwischen Beobachtung und Berechnung überhaupt nicht zum Ausdruck kommen. Immerhin fiel es auf, daß bei sehr zahlreichen Versuchen dieser Art (vgl. auch weiter unten) die gefundene Differenz stets das gleiche Vorzeichen hatte, d. h. daß für das Präzipitat scheinbar stets kleinere IW beobachtet wurden als man erwartete, niemals größere. Eine analoge Erscheinung wurde aber auch konstatiert, wenn man das Verhältnis des Reaktionskomponenten so wählte, daß sich gar keine Flockung einstellte; es blieb dann der IW des Gemisches hinter dem berechneten Mittel zurück, selbst wenn nicht einmal eine wesentliche Transparenzverminderung erfolgte. Die Ursache der Differenz liegt also offenbar gar nicht im Präzipitat, sondern in der überstehenden Flüssigkeit, für welche die optische Messung selbst bei ausbleibender Flockung zu kleine Ziffern liefert. Auf die möglichen Ursachen des geschilderten Verhaltens werde ich an anderer Stelle detaillierter eingehen.

Weiter bemerkt man, daß Thorsulfat unter Umständen einen sehr großen Teil des Serumeiweißes ausfällt, daß aber die sedimentierenden Substanzmengen je nach den quantitativen Reaktionsbedingungen variieren. Ersetzt man das Thorsulfat des Systemes bei gleichbleibender Menge (Konzentration) des Serumeiweißes durch Cerochlorid, so wird die optisch meßbare Substanzmasse des Präzipitates geringer, auch wenn man die Cer-Konzentration stark erhöht (stärkere Fällungskraft der Thor-Ionen).

Versuch.

Je 10 ccm Pferdeserum (1:20 0,85 proz. NaCl-Lösung) wurden mit je 10 ccm Thorsulfatverdünnung (in 0,85 proz. NaCl) versetzt. Die IW der Reaktionskomponenten betragen:

Interferometerwerte:

für $\frac{1}{20}$ Pferdeserum	2343
„ 0,5 proz. Thorlösung	1515
„ ca. 0,25 „	784
„ „ 0,166 „	531
„ „ 0,125 „	386
„ „ 0,1 „	335
„ „ 0,05 „	175

a)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,5 proz. Thorlösung aa 10 ccm	1929 ber.
2. Das Gemisch blieb fast ganz klar, der IW desselben betrug direkt abgelesen	1888
3. Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung	-41

b)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,25 proz. Thorlösung aa 10 ccm	1563,5 „
2. Das Gemisch war sehr stark trübe, schied aber kein Präzipitat ab; es konnte erst nach vierfacher Verdünnung mit 0,85 proz. NaCl interferometriert werden und hatte den aus dieser Ablesung ermittelten IW von	-1445
3. Die Differenz war demnach	-118,5 „

c)

$\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,166 proz. Thorlösung aa 10 ccm
war noch stärker getrübt als b, schied aber gleich-
falls kein Präzipitat aus.

d)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,125 proz. Thorlösung aa 10 ccm	1364 ber.
2. Das Gemisch flockte aus, die überstehende stark trübe Flüssigkeit hatte	672
3. Präzipitat berechnet als Differenz aus 1 u. 2	692 „

e)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,1 proz. Thorlösung aa 10 ccm	1339 „
2. Präzipitation; überstehende, leicht trübe Flüssigkeit	380
3. Differenz berechnet aus 1 u. 2 (= Präzi- pitat)	959 „
4. Präzipitat, aufgelöst in 20 ccm Thorlösung vom IW 1515	2474 „
5. Wert von 4 direkt abgelesen	2408
6. Differenz von 4 u. 5	-66

f)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,05 proz. Thorlösung aa 10 ccm	1259 „
2. Ueberstehende Flüssigkeit	348
3. Präzipitat, berechnet aus 1 u. 2	911

Versuch.

Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Pferde-
serum und sechs verschiedenen Verdünnungen von Cero-
chlorid in 0,85 proz. NaCl in gleicher Weise angestellt.
Die Cerochloridlösungen hatten nachstehende IW:

ca. 1 proz. Cerochlorid (durch Verdünnen bestimmt)	4212
---	------

Interferometerwerte:

ca. 0,6 proz. Cerochlorid	2600
„ 0,5 „	2106
„ 0,333 „	1375
„ 0,2 „	816
„ 0,1 „	408

a)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 1 proz. Cerochlorid aa 10 ccm	3277,5 ber.
2. Präzipitat, aufgelöst in Thorsulfat (1515)	1840
3. „ allein (2. minus Thorwert)	325

b)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,6 proz. Cerochlorid aa 10 ccm	2471,5 „
2. Ueberstehende Flüssigkeit	2143
3. Präzipitat als Differenz aus 1 u. 2 berechn.	328,5 „
4. „ aufgelöst in Thorsulfat (1515)	1843,5 „
5. „ „ beobacht.	1825
6. Differenz zwischen Berechnung und Be- obachtung	-18,5 „

c)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,5 proz. Cerochlorid	2224,5 „
2. Ueberstehende Flüssigkeit	1917
3. Präzipitat, berechn. als Differenz von 1 u. 2	307,5 „
4. „ aufgelöst in Thorsulfat (1510)	1817,5 „
5. Wert von 4, beobachtet	1782
6. Differenz von 4 und 5	-35,5 „

d)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,333 proz. Cerochlorid aa 10 ccm	1859 „
2. Ueberstehende Flüssigkeit	1557
3. Präzipitat, berechn. als Differenz von 1 u. 2	302 „
4. „ aufgelöst in Thorsulfat (1510)	1812 „
5. Wert von 4, beobachtet	1740
6. Differenz von 4 und 5	-70

e)

1. $\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,2 proz. Cerochlorid	1579,5 ber.
2. Ueberstehende Flüssigkeit	1342
3. Präzipitat, Differenz von 1 u. 2	237,5 „
4. „ aufgelöst in Thorsulfat (1515)	1752,5 „
5. Wert von 4, beobachtet	1709
6. Differenz von 4 und 5	-43,5

f)

$\frac{1}{20}$ Pferdeserum + 0,1 proz. Cerochlorid aa 10 ccm
bleibt ganz klar.

Die Gegenüberstellung von Thorfällungen
und Cerfällungen ergibt also für die IW der
Präzipitate folgende Zahlen; wobei die Reak-
tionsvolumina stets gleich 20 ccm und die Kon-
zentration des Pferdeserums gleich 1:40 ge-
halten worden war:

Konzentration Proz.	Cerochlorid	Thorsulfat
0,5	325	—
0,3	347	—
0,25	343	—
0,1665	372	—
0,125	—	—
0,1	281	—
0,083	—	—
0,0625	—	—
0,05	—	—
0,025	—	—
Zone d. rela- tiven Ueber- schusses von Pferdeserum		692 1025 911
		Zone des relativen Überschusses von Thorsulfat

Sehr interessant verhielt sich die Immunpräzipitation, welche ich viermal mit dem Interferometer analysierte. Die Reaktionsvolumina waren ebensogroß, wie bei den eben geschilderten Kolloidmodellen, nämlich gleich 20 ccm. Um möglichst ausgiebige Präzipitationen zu erreichen, wurden hochwertige Antimenschensera von Kaninchen (Nr. 43 u. Nr. 8) verwendet, welche mit hinreichend verdünntem ($\frac{1}{400} - \frac{1}{800}$) Menschenserum nahezu momentan und schon bei Zimmertemperatur reagierten, wobei zunächst Trübungen entstanden, die sich rasch zu Flocken verdichteten; nach zwei bis mehrstündigem Zuwarten war Sedimentierung und Bildung einer klaren überstehenden Flüssigkeit eingetreten. Die Sedimente wurden mit der Zentrifuge komprimiert, von den überstehenden Flüssigkeiten sorgfältig abgetrennt und in Thorlösungen von bekanntem IW. dispergiert. Da Präzipitate nur bei relativ hoher Konzentration des Immunserums auftreten, niedrige Verdünnungen von Kaninchenserum mit 0,85 prozentiger NaCl-Lösung jedoch mit dieser NaCl-Lösung im Interferometer nicht mehr verglichen werden können, wurde den Immunserum-(Präzipitin-)Verdünnungen soviel destilliertes Wasser zugesetzt, bis sie gegen 0,85 proz. NaCl ablesbare Interferometerwerte gaben.

Versuch.

	Interferometerwerte:
1. $\frac{1}{200}$ Menschenserum (verdünnt mit 0,85 proz. NaCl)	271
2. $\frac{1}{20}$ Serum Kaninchen Nr. 43 (verdünnt mit 0,85 proz. NaCl)	1992
3. $\frac{1}{200}$ Menschenserum + $\frac{1}{20}$ Serum Nr. 43 aa 10 ccm	1131 ber.
4. Ueberstehende Flüssigkeit, beobachtet nach 24 Stunden	1020
5. Präzipitat, Differenz aus 3 und 4	111 "
6. Thorsulfatlösung (1 Proz. in Aq. dest.)	31
7. Präzipitat, aufgelöst in dieser Thorlösung	142 "
8. Wert von 7, direkt abgelesen	114
9. Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung	-28

Versuch.

1. Menschenserum wie im Vorversuch	271
2. Konzentrierte Lösung von Serum 43 (mit Aq. dest.)	2950
3. 1 und 2, aa 10 ccm	1611 ber.
4. Ueberstehende Flüssigkeit, abgelesen nach 2 Stunden	1328
5. Präzipitat, berechnet aus 3 und 4	283
6. 5 aufgel. in Thorsulfatlösung (IW = 31)	314
7. 6 direkt abgelesen	262 "
8. Differenz zwischen 6 und 7	-52

Versuch.

1. $\frac{1}{200}$ Menschenserum (andere Probe!)	263
2. Serum Kaninchen Nr. 8 (verdünnt mit Aq. dest., sehr konz.!)	2436

Interferometerwerte:

3. Gemisch von 1 und 2, aa 10 ccm	1349,5 ber.
4. Ueberstehende Flüssigkeit	893
5. Präzipitat, berechnet als Differenz von 3 und 4	456,5 "
6. Präzipitat, aufgelöst in 1 proz. Thorsulfat (IW = 31)	487,5 "
7. Wert von 6, beobachtet	440
8. Differenz von 6 und 7	-47,5

Versuch.

1. $\frac{1}{400}$ Menschenserum (andere Probe!)	144
2. Serum Kaninchen Nr. 8 wie im Vorversuch	2436
3. Gemisch von 1 und 2, aa 10 ccm	1290 ber.
4. Ueberstehende Flüssigkeit	912
5. Präzipitat, aus 3 und 4 berechnet	378 "
6. Thorlösung in 0,85 proz. NaCl	1820
7. Präzipitat, aufgelöst in dieser Thorsulfatlösung	2198 "
8. Wert von 7, direkt beobachtet	2155
9. Differenz von 7 und 8	-43

Die beobachteten optischen Werte der spezifischen Immunpräzipitate betrugen somit 139, 335, 504 und 421 Trommelteile, gaben also, absolut betrachtet, den mit Salzen von seltenen Erden erzielten nicht viel nach, ja sie übertrafen die Cer-Präzipitate sogar in zwei Fällen. In Prozenten der zur Reaktion gebrachten Eiweißmengen ausgedrückt würden sich allerdings die spezifischen Präzipitate niedriger stellen als bei den Kolloidmodellen, speziell im zweiten, dritten und vierten Versuch, wo sich die Serumkonzentration im Reaktionsgemisch wegen des erforderlichen Ueberschusses an präzipitierendem Kaninchenserum nicht auf 1:40, sondern etwa auf 1:20 bis 1:15 belief. Im übrigen glich die Immunpräzipitation außerordentlich dem Kolloidmodell, gleichgültig ob die Bestimmungen bald nach der Vermischung der beiden Sera oder mehrere (bis 24 Stunden) später vorgenommen wurden. Die Differenzen zwischen dem errechneten und den (nach Wiederauflösung) beobachteten IW der Präzipitate schwankten zwischen 28 und 52 Trommelteilen, waren also durchaus nicht größer als bei den Kolloidmodellen und hatten, was mir wichtig zu sein scheint, das gleiche Vorzeichen, d. h. der beobachtete Wert war stets etwas kleiner als der aus dem IW der überstehenden Flüssigkeit und dem erwartungsgemäßen arithmetischen Mittel der Reaktionskomponenten errechnete. Vermutlich liegt auch hier die Sache so, daß bei der Immunitätsreaktion der IW des Reaktionsgemisches selbst bei ausbleibender Flockung gleichfalls kleiner gefunden wird, ähnlich wie beim Kolloidmodell; Beobachtungen hierüber sollen nachgetragen werden.

Da bei den hier gewählten Kolloidmodellen bakterielle Verunreinigungen ebenso ausge-

schlossen waren wie fermentative Prozesse, so darf der Parallelismus dieser Kolloidmodelle mit spezifischen Präzipitationsvorgängen wohl in dem Sinne interpretiert werden, daß auch für die letzteren ein enzymatischer Abbau des Eiweißantigens als Ursache der Eiweißflockung nicht notwendig in Betracht kommt. Damit soll nicht in Abrede gestellt werden, daß derartige Abbauprozesse als sekundäre Erscheinungen z. B. bei langem Stehen eines Reaktionsgemisches von Eiweißantigen und Antiserum bei 37° C gelegentlich beobachtet werden können.

Zusammenfassung.

1. Die hier untersuchten Salze seltener Erden (Thorium, Cer, Praseodym, Lanthan) agglutinieren Suspensionen von Zellen (roten Blutkörperchen, Bakterien, Schimmelpilzsporen) und geben mit Eiweißsolen Präzipitation (R. Mines). Das ist auch dann der Fall, wenn das Salz nicht kolloid, sondern wie ein typisches Kristalloid gelöst ist und wenn es in der Lösung nicht hydrolytisch dissoziiert wird.

2. Agglutination und Präzipitation treten noch bei sehr niedrigen Salzkonzentrationen auf (1 Teil Thoriumsulfat auf 5 000 — 10 000 Teile Reaktionsgemisch). Vierwertige Kationen (Thorium) wirken stärker als dreiwertige (La, Ce, Pr); doch hängt die flockende Kraft nicht allein von der Wertigkeit, sondern auch von anderen noch unbekannten Eigenschaften des Kations der seltenen Erde ab, sowie auch von der speziellen Beschaffenheit der flockbaren Eiweißkörper (verschiedene Agglutinabilität verschiedener Bakterienarten durch das gleiche Salz).

3. Die untersuchten Salze sind für pflanzliches und tierisches Protoplasma toxisch. Die Giftigkeit wird anscheinend durch die Wertigkeit des Kations (Thor giftiger als Cer), durch seine sonstige Natur und durch die Empfindlichkeit der lebenden Zelle beeinflusst; verschiedene Zellen sind verschieden empfindlich (Spirochaeten erwiesen sich als weit resistenter als Trypanosomen oder Typhusbazillen). Der Mechanismus der Vergiftung kann nicht auf einer einfachen Eiweißflockung beruhen; denn die Eiweißflockung ist im Ueberschuß von Eiweiß reversibel (Punkt 6), die Vergiftung nicht (im Texte nicht zitierte Versuche mit Naganatrypanosomen.).

4. Sporen von Bakterien und Schimmelpilzen werden wegen der Impermeabilität ihrer Membranen nicht angegriffen. Die leichte Agglutinierbarkeit dieser Formen deutet darauf hin,

daß alle Arten von Zellagglutinationen Oberflächenvorgänge darstellen.

5. Die Eiweißflockung durch Salze seltener Erden wird durch den relativen Ueberschuß einer Reaktionskomponente gehemmt. Bei einem für die Flockung optimalen gegenseitigen Verhältnis von Eiweiß und Salz existiert eine Konzentrationsschwelle (minimale Salzkonzentration), unterhalb welcher die Flockung ausbleibt. Diese Schwelle liegt für die Thorkationen wesentlich niedriger als für Cero-, Pr- oder gar La-Ionen, ist also für die Ionen der seltenen Erden verschieden.

6. Die Flockung beruht auf der Entstehung lockerer Verbindungen von Eiweiß und Salz (Thor-, Cer-Albuminaten) ähnlich wie bei den Eiweißflockungen durch Schwermetalle. Diese Verbindungen sind kolloidchemisch inaktiv und so wie die Verbindungen mit Schwermetallen (Galeotti) leicht reversibel; sie lösen sich rasch und vollständig im Ueberschusse einer Reaktionskomponente (Eiweißsol oder Salz der Erde). Hierbei können sich die verschiedenen Eiweißarten ebenso wie die Salze verschiedener Erden gegenseitig vertreten, wobei die lösende (dispergierende) Wirkung der Erden-Kationen der fallenden Kraft proportional ist. Thorsalze lösen also weit besser als Cerverbindungen.

7. Die Analyse solcher Flockungen mit dem Löwe'schen Interferometer ergibt, daß die ausflockenden Substanzmengen nicht nur von der relativen Konzentration, sondern auch vom Kation des Salzes abhängen; sie sind bei Thorflockungen dreimal so groß als selbst bei 20 fach größerer Gewichtsmenge von fällendem Cerochlorid. Der Substanzverlust des Reaktionsgemisches findet sich (optisch bestimmt) nahezu quantitativ in dem durch Thorsulfat wieder dispergierten Präzipitat.

8. Die spezifische Präzipitation gleicht in vieler Hinsicht den Eiweißflockungen durch Thor- und Cerosalze. Sie zeigt dieselbe Abhängigkeit der Niederschlagsbildung vom gegenseitigen Konzentrationsverhältnis der Reaktionskomponenten, wird durch relativen Ueberschuß einer Komponente gehemmt und ist durch die nämliche Reversibilität des Reaktionsproduktes (Präzipitates) charakterisiert. Spezifische Präzipitate lösen sich ebenso wie die durch seltene Erden erzeugten Eiweißkoagele im Ueberschuß der Reaktionskomponenten, in NaOH, in entsprechend konzentriertem Thorsulfat oder anderen Salzen seltener Erden, nicht aber in jedem beliebigen Eiweißsol.

9. Interferometrisch zeigt die Immunpräzipitation dieselben Verhältnisse, wie sie in Punkt 7 für Thor- oder Cer-Flockungen angegeben wurden. Die absoluten Größen und die Vorzeichen der Abweichungen zwischen beobachteten und errechneten IW der Niederschläge stimmen überein. Diese Sachlage macht die Annahme fermentativer Abbauprozesse des Eiweißantigens zur Erklärung der Immunpräzipitation überflüssig.

Literatur.

1. G. R. Mines, Kolloidchem. Beih. 3 (1912).
2. H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie 30 (1899).

3. G. Galeotti, Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physik. Chemie 40 (1904).
4. P. Hirsch, Fermentforschung 2, Heft 4 (1919); 1 (1914); 2, Heft 3 (1918).
5. K. Langenstraß, Fermentforschung 3, Heft 1 (1920).
6. P. Hirsch, Jenaische Zeitschr. f. Naturw. 56 (1920).
7. A. Simonini, Zentralbl. f. Bakt. 74, 1 (1914).
8. Biltz, Much u. Siebert, E. v. Behring's Beitr. zur exp. Therapie, Heft 10.
9. Landsteiner u. Jagić, M. m. W. 1904.
10. Girard, Mangin, Henri, Compt. rend. 138 (1904).
11. Frouin und Ledebt, Compt. rend. Soc. Biol. 83, Nr. 5 (1920).
12. Frouin u. Moussali, Compt. rend. Soc. Biol. 82, Nr. 24 (1919).

Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung.¹⁾

(Eingegangen am 6. August 1920.)

Von S. M. Neuschloß.

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Budapest.)

I. Einleitung.

Im folgenden sollen Untersuchungen dargestellt werden, welche sich auf antagonistische Wirkungen bei neutralen Elektrolyten beziehen.

Unter Ionenantagonismus wird die Erscheinung verstanden, bei welcher die gleichgerichteten Einzelwirkungen zweier gleichgeladener Ionen sich gegenseitig aufheben oder zumindest einschränken. Die Valenz der hierbei beteiligten Ionen ist im Prinzip nebensächlich. Da diese Untersuchungen eigentlich zur Deutung gewisser biologischer Erscheinungen unternommen worden sind, bei welchen den Kationen die ausschlaggebende Rolle zufällt, erstrecken sich dieselben lediglich auf die letzteren. Ob ähnliche Erscheinungen auch bei Verwendung verschiedener Anionen zutage treten, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Erscheinungen, die unter den oben beschriebenen Begriff des Ionenantagonismus fallen würden, sind in der Literatur nur wenige erwähnt. Daß zwei ungleichwertige Kationen sich in ihrer fallenden Wirkung auf ein negatives

Arsensulfidsol nicht einfach additiv verhalten, während dies bei gleichwertigen Kationen der Fall ist, geht bereits aus einer Arbeit von Linder und Picton²⁾ hervor. Ihre Versuche zeigten, daß, um eine vollkommene Fällung herbeizuführen, von dem einen Kation größere Mengen nötig sind, als man unter der Voraussetzung einer Addition voraussetzen würde. Auch Pauli³⁾ meint bei seinen Studien über Elektrolytfällung an Eiweiß einen gewissen Grad von Antagonismus zwischen der Wirkung der Alkali- und Erdalkalisalze gefunden zu haben. Ob dies nun tatsächlich der Fall ist, läßt sich allerdings meines Erachtens bei der unübersichtlichen Art, auf welche Pauli seine Versuchsergebnisse wiedergibt, schwer beurteilen. Dasselbe läßt sich auch von dem von Koch⁴⁾ beobachteten Ionenantagonismus bei der Elektrolytfällung von Lezithin sagen.

Neuerdings hat nun Lenk⁵⁾ eine größere Arbeit über die „Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse“ veröffentlicht, in welcher er sich auch eingehend mit den antagonistischen Ionenwirkungen beschäftigt. Er meint, in dem Vorgange, nach welchem Elektrolytgemische die Quellung einer Gelatinegallerte beeinflussen, Ionenantagonismus nachgewiesen zu haben. Wenn wir aber seine Versuchs-

¹⁾ Der größte Teil dieser Untersuchungen, welche von biologischen Fragestellungen ausgehend unternommen worden sind, ist ausführlich in einer Reihe von Arbeiten in Pflüger's Archiv für die gesamte Physiologie 181 (1920) veröffentlicht worden. An dieser Stelle werden die Ergebnisse derselben, soweit sie auch für den Nichtbiologen von Interesse sein können, einer Aufforderung seitens der Schriftleitung der „Kolloid-Zeitschrift“ entsprechend, nunmehr lediglich von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus dargestellt.

²⁾ Linder u. Picton, Journ. chem. Soc. 67 (1895).

³⁾ Wo. Pauli, Hofmeister's Beiträge 3 (1903) und 5 (1904).

⁴⁾ W. Koch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1902).

⁵⁾ E. Lenk, Biochem. Zeitschr. 72 (1916).

ergebnisse etwas genauer betrachten, so erscheint diese Behauptung nur wenig gerechtfertigt. Es verläuft nämlich die Quellungskurve in den kombinierten Salzlösungen meistens zwischen den Kurven der einzelnen Salze, was sicherlich kein Ionenantagonismus in dem eigentlichen Sinne des Wortes ist. Das einzige, was sich demnach aus den Versuchen Lenk's folgern läßt, ist, daß die Beeinflussung der Quellung von Gelatine durch Elektrolytkombinationen nicht auf einfache Summierung der Wirkung der einzelnen Elektrolyte beruht, sondern einen bei weitem komplizierteren Vorgang darstellt.

Da es aber zur Deutung des sogenannten physiologischen Ionenantagonismus wünschenswert erschien, ein vollkommeneres Analogon zu den Erscheinungen desselben an einem nicht lebenden Substrate nachzuweisen, als es bisher der Fall war, so habe ich es unternommen, die Wirkung von Elektrolytkombinationen auf verschiedene kolloide Substrate eingehend zu untersuchen. Unter diesen konnte ein deutlicher Ionenantagonismus bei der Beeinflussung des Lösungszustandes eines Lezithinhydrosoles und bei der Rohrzuckerspaltung durch Invertase in Gegenwart verschiedener Elektrolytkombinationen nachgewiesen werden.

II. Die Wirkung einzelner Salze und Salzgemische auf die Oberflächenspannung eines Lezithinsols.

Ueber die physikochemische Wirkung von Elektrolyten auf Lezithin liegen bis jetzt die Arbeiten von W. Koch⁶⁾, Porges und Neubauer⁷⁾, Handovsky und Wagner⁸⁾ vor. Von diesen Autoren haben die ersteren die fällende Wirkung von Säuren und Salzen auf Lezithinsole studiert, während Handovsky und Wagner die Wirkung verschiedener Stoffe auf die Viskosität der Lezithinlösung untersuchten. Koch weist in seiner Arbeit einen gewissen Grad von Antagonismus zwischen Ionen verschiedener Valenz allerdings nach; derselbe konnte aber von Porges und Neubauer nicht bestätigt werden: diese Autoren fanden vielmehr, daß Salze sich in ihrer fällenden Wirkung auf Lezithin meistens ganz einfach additiv verhielten. Nun scheint mir aber die von den genannten Forschern verwendete

Methodik zur Entscheidung solcher Fragen nur wenig geeignet. Die makroskopisch sichtbare Fällung zeigt erst einen recht hohen Grad von Dispersitätsherabsetzung an und gestattet keinen Einblick in den Gang der Entmischung, welche die Elektrolyte vor und nach der Fällungszone verursachen. Der Dispersitätsgrad eines Sols kann sich aber in recht weiten Grenzen verschieben, ohne daß eine makroskopisch sichtbare Fällung auftreten müßte und was innerhalb dieser Grenzen vorgeht, darüber läßt sich mit der Methodik Porges' und Neubauer's nichts feststellen. Es hätten sich demnach die Salze in diesen Grenzen auch antagonistisch verhalten können, ohne daß Porges und Neubauer imstande gewesen wären, das zu konstatieren. Die Methodik Handovsky's und Wagner's: die Messung der Viskosität in Lezithinsolen, entspricht diesen Forschungen schon eher, und es ist den Genannten auch gelungen, einen Antagonismus zwischen Säuren und Salzen aufzudecken. Einen Antagonismus zwischen neutralen Elektrolyten haben sie nicht gesucht.

Als ein womöglich noch genauerer Indikator des Lösungszustandes eines Sols, als die innere Reibung, gilt die Oberflächenspannung desselben. Die Bestimmung der Oberflächenspannung des Lezithinsols in Lösungen verschiedener Salze und Salzgemische schien demnach eine mit Vorteil verwendbare Methodik zur Bearbeitung der oben angegebenen Fragestellung zu sein.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung meiner Lezithinlösungen verwendete ich ein Stalagmometer nach Traube von der Firma Lautenschläger in Berlin, deren Tropfenzahl für destilliertes Wasser 36,5 betrug. Die benutzte zweiprozentige Lezithinlösung wurde aus einem Lezithinpräparate aus Eiern der Firma Poulenc Frères-Paris auf folgende Weise hergestellt: 20 g Lezithin werden in möglichst wenig Aether gelöst, die ätherische Lösung zu einem Liter Wasser gegossen und der Aether mittelst Luftdurchblasen verjagt. 5 ccm dieser Lösung wurden dann in einem Reagenzglas mit der gleichen Menge der entsprechenden Salzlösung versetzt, so daß die Versuchszahlen sich auf 1 Proz. Lezithin beziehen.

Die Herstellung der Salzlösungen geschah folgendermaßen: Die einzelnen Salze wurden zu zweifach molarer Konzentration gelöst; die einfachen Salzlösungen wurden dann aus diesen Stammlösungen stets mit der gleichen Menge Wasser auf 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ usw. molare Konzen-

⁶⁾ W. Koch, a. a. O.

⁷⁾ Porges und Neubauer, Biochem. Zeitschr. 7 (1907).

⁸⁾ H. Handovsky u. Wagner, Biochem. Zeitschr. 31 (1912).

tfation verdünnt, welche dann mit der Lezithinlösung wiederum auf das doppelte Volum verdünnt wurde. Bei den Salzkombinationen wurden jedesmal durch das in gewissem Verhältnisse durchgeführte Vermischen der Stammlösungen Lösungen mit wechselnder relativer Salzkonzentration aber ständiger Gesamtkonzentration (2 m) hergestellt. Diese Mischungen wurden dann auf dieselbe Weise auf die 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ verdünnt, wie die einfachen Lösungen. Auf diese Art entstanden stets Lösungsreihen mit konstanter relativer Salzkonzentration (z. B. 1 NaCl : $\frac{1}{10}$ CaCl₂) und abnehmendem Gesamtgehalt an Salzen. In den Tabellen bedeuten die am Kopfe der Versuchsreihen stehenden Mengen die relativen Konzentrationen der einzelnen Salze, die in den ersten Kolonnen angegebenen Mengen die absolute Gesamtkonzentration jeder einzelnen Lösung. Die zweiten Kolonnen enthalten die mit dem Stalagmometer bestimmten Tropfenzahlen der betreffenden Lösungen (z), die dritten Kolonnen die auf Wasser bezogene relative Oberflächenspannung (γ) nach der Formel

$$\gamma = 100 \frac{S \cdot Z_w}{Z_c},$$

wobei γ die Oberflächenspannung, S das spezifische Gewicht der Lezithinlösung (0,988), Z_w die Tropfenzahl für Wasser, Z_c die der Lezithinlösung bedeutet.

Die Kurven sind so gezeichnet, daß die Gesamtkonzentration der Lösungen auf die Abszisse, die dazu gehörige Oberflächenspannung der Lezithinlösung auf die Ordinate aufgetragen ist. Die Tropfenzahl des reinen wässerigen einprozentigen Lezithinsols betrug 47,5, entsprechend einer relativen Oberflächenspannung von 75,9.

Es wurden Versuche mit den Kombinationen folgender Kationen ausgeführt: einwertige: Na⁺, K⁺; zweiwertige: Ca²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺; dreiwertige: Al³⁺. Um die Wirkung der Anionen aus den Betrachtungen ausschließen zu können, wurden sämtliche Kationen in Form ihrer Chloride verwendet. Die Tabelle I und die Kurventafel I enthalten die Oberflächenspannungen des Lezithinsols in den einfachen Lösungen von verschiedener Konzentration dieser Salze.

Tabelle I. Oberflächenspannung der Lezithinlösung in den Lösungen der einzelnen Salze.

Salz:		NaCl		KCl		CaCl ₂		MgCl ₂		AlCl ₃	
Konzentration		z	γ	z	γ	z	γ	z	γ	z	γ
1 m		40,1	90,3	42,9	84,0	42,7	84,4	41,6	86,6	43,1	83,6
$\frac{1}{2}$ "		39,7	90,7	41,2	87,5	41,5	86,9	41,2	87,5	42,0	85,8
$\frac{1}{4}$ "		38,8	92,9	40,1	90,0	40,1	90,3	40,3	89,4	41,2	87,5
$\frac{1}{8}$ "		38,1	94,5	38,7	93,2	39,0	92,4	39,3	91,7	40,2	89,6
$\frac{1}{16}$ "		38,8	92,9	40,0	90,3	38,0	94,8	38,4	93,9	39,0	92,4
$\frac{1}{32}$ "		41,2	87,6	41,9	86,0	40,2	89,7	39,1	92,2	37,4	96,4
$\frac{1}{64}$ "		43,2	83,6	43,1	83,6	41,8	86,3	41,4	87,1	39,1	92,2
$\frac{1}{128}$ "		45,0	80,1	45,4	79,4	43,3	83,2	42,5	84,8	40,0	90,1
$\frac{1}{256}$ "		—	—	—	—	44,7	80,6	—	—	40,9	88,1
$\frac{1}{512}$ "		—	—	—	—	46,1	78,3	—	—	42,2	85,4

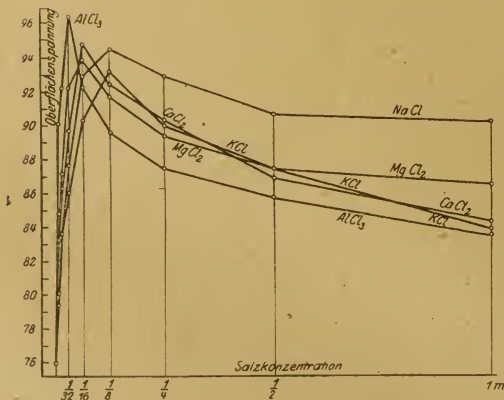


Fig. 1

Oberflächenspannung der Lezithinlösung in Lösungen der einzelnen Salze

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den Wirkungsweisen der einzelnen Salze nicht feststellbar ist. Sämtliche Salze erhöhen die Oberflächenspannung des Lezithinsols bereits in recht kleinen Konzentrationen merklich. Die Oberflächenspannung durchläuft dann bei stetiger Erhöhung der Salzkonzentration jedesmal ein Maximum, welches sich je nach der Wertigkeit des verwendeten Kations bei $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ oder $\frac{1}{32}$ m Konzentration befindet. Wir finden also auch hier die Schulze'sche Regel wieder, indem die zur maximalen Herabsetzung der Dispersität des Lezithinsols nötigen Salzmengen bei einwertigen Kationen größer sind als bei zweiwertigen, bei diesen wiederum größer als bei dreiwertigen.

Tabelle II. Oberflächenspannung der Lezithinlösung in verschiedenen NaCl- und KCl-Gemischen.

Gesamt- konzentration	Verhältnis von NaCl zu KCl													
	1 NaCl : 1/20 KCl		1 NaCl : 1/10 KCl		1 NaCl : 1/5 KCl		1 NaCl : 1 KCl		1/5 NaCl : 1 KCl		1/10 NaCl : 1 KCl		1/20 NaCl : 1 KCl	
	Z	γ'	Z	γ'	Z	γ'	Z	γ'	Z	γ'	Z	γ'	Z	γ'
1 m	46,0	78,4	44,1	81,5	43,1	83,6	42,5	84,8	43,0	83,6	43,9	82,1	45,3	78,5
1/2 "	45,8	78,7	42,6	84,6	42,1	85,6	40,9	88,1	42,1	85,6	43,3	83,3	44,8	80,5
1/4 "	45,1	79,9	42,2	85,3	41,5	86,8	40,1	90,0	41,2	87,5	42,9	84,0	44,3	81,4
1/8 "	44,7	80,7	40,7	88,7	39,6	91,0	38,6	93,8	39,8	90,6	42,3	85,2	44,1	81,7
1/16 "	45,6	79,0	42,0	85,8	40,3	89,4	39,2	91,9	40,5	89,0	42,7	84,4	44,7	80,6
1/32 "	46,1	78,2	43,3	83,2	41,6	86,6	40,3	89,4	41,4	87,1	43,1	83,6	45,1	79,9
1/64 "	46,7	77,2	44,1	81,7	42,9	84,0	41,5	86,8	41,9	86,0	43,6	82,5	45,6	79,0
1/128 "	47,0	76,5	44,9	80,3	44,2	81,5	42,3	85,3	42,8	84,2	44,2	81,5	46,1	78,2

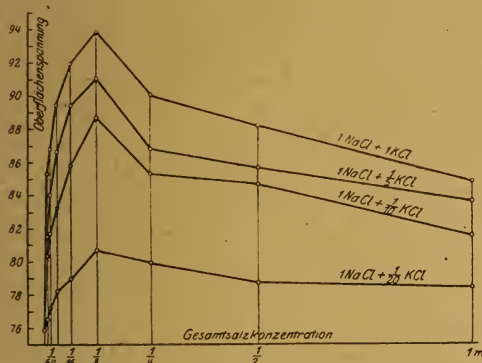


Fig. 2

Oberflächenspannung der Lezithinlösung in verschiedenen Gemischen von NaCl und KCl

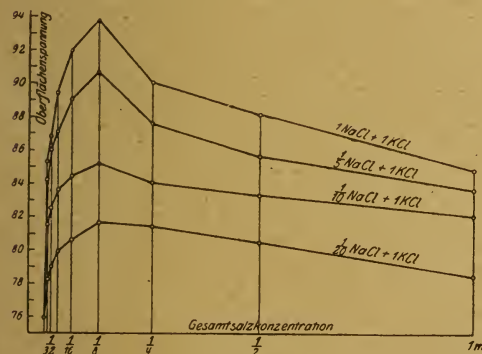


Fig. 3

Oberflächenspannung der Lezithinlösung in verschiedenen Gemischen von NaCl und KCl

Die Tabelle II und die Kurventafeln II und III zeigen die kombinierte Wirkung von Na⁺ und K⁺ auf die Lezithinlösung. Die Oberflächenspannung des Lezithinsols ist in einer Mischung von NaCl und KCl in weiten Grenzen fast unabhängig von der absoluten Konzentration der anwesenden Salze und hängt fast aus-

schließlich von den relativen Mengen des vorhandenen Na⁺ und K⁺ ab. Beginnend bei der relativen Konzentration 1 NaCl : 1 KCl, bei welchem Verhältnisse die Oberflächenspannung ihr Maximum erreicht, nimmt dieselbe nach beiden Seiten stetig ab, um etwa bei dem Verhältnis 1 NaCl : 1/20 KCl bzw. 1/20 NaCl : 1 KCl ein Minimum zu erreichen, welches von der Oberflächenspannung des reinen salzfreien Lezithinsols kaum mehr abweicht. Die Kurven haben eine in diese Richtung immer zunehmende Tendenz, parallel mit der Abszisse zu verlaufen. Es besteht demnach ein unstreitbarer Antagonismus zwischen Na⁺ und K⁺.

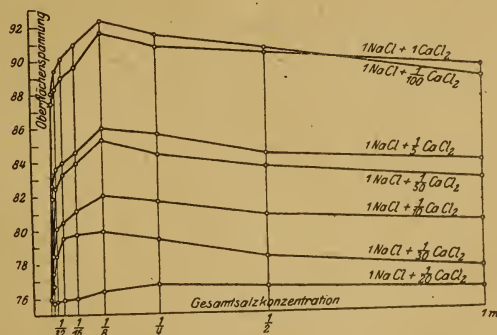


Fig. 4

Oberflächenspannung der Lezithinlösung in verschiedenen Gemischen von NaCl und CaCl₂

Die Tabelle III und die dazugehörige Kurventafel IV geben die Beeinflussung der Oberflächenspannung unseres Lezithinsols durch verschiedene Gemische von NaCl und CaCl₂ wieder. Aus ihnen geht hervor, daß der Antagonismus zwischen Na⁺ und Ca⁺⁺ ein noch deutlicherer ist als der zwischen Na⁺ und K⁺. Sämtliche Kurven verlaufen fast parallel miteinander und mit der Abszisse, während die Kurve, welche die Oberflächenspannung bei dem Verhältnis 1 NaCl : 1/20 CaCl₂ darstellt, den

Tabelle III. Oberflächenspannung der Lezithinlösung in verschiedenen NaCl- und CaCl₂-Gemischen.

Gesamtkonzentration	Verhältnis von NaCl zu CaCl ₂											
	1 NaCl : 1 CaCl ₂		1 NaCl : 1/5 CaCl ₂		1 NaCl : 1/10 CaCl ₂		1 NaCl : 1/20 CaCl ₂		1 NaCl : 1/50 CaCl ₂		1 NaCl : 1/100 CaCl ₂	
	z	γ	z	γ	z	γ	z	γ	z	γ	z	γ
1 m	40,3	89,4	43,0	83,8	44,9	80,3	47,3	76,3	46,5	77,5	43,6	82,7
1/2 "	40,0	90,3	42,7	84,4	44,6	80,8	47,1	76,6	45,9	78,4	43,1	83,6
1/4 "	39,7	90,8	42,1	85,6	44,1	81,7	47,0	76,8	45,4	79,4	42,7	84,4
1/8 "	39,3	91,7	41,9	86,1	43,9	82,1	47,2	76,4	45,0	80,0	42,3	85,2
1/16 "	40,2	89,7	42,6	84,6	44,4	81,2	47,4	76,0	45,1	79,8	42,9	84,9
1/32 "	40,5	89,0	42,9	84,0	44,8	80,5	47,5	75,9	45,3	79,6	43,3	83,3
1/64 "	40,8	88,3	43,1	83,6	45,0	80,1	47,6	75,7	45,9	78,5	43,7	82,5
1/128 "	41,2	87,5	43,5	82,7	45,3	78,5	47,5	75,9	46,5	77,5	44,0	81,9

Nullpunkt der Ordinate (die Oberflächenspannung des salzfreien Lezithinsols) kaum verläßt. Dem Gemische NaCl + CaCl₂ vollkommen analog verhalten sich auch die übrigen Salzgemische, welche ein ein- und ein zweiwertiges Kation enthalten, also KCl + CaCl₂ und NaCl + MgCl₂ usw. Es erübrigt sich daher ein ausführliches Wiedergeben der diesbezüglichen Versuchsergebnisse.

In weiteren Versuchsreihen habe ich nun die kombinierte Wirkung von Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺ und von Na⁺ und Al⁺⁺⁺ auf die Oberflächenspannung der Lezithinlösung untersucht⁹⁾.

Bei der Kombination von Na⁺ und Al⁺⁺⁺ befindet sich der Punkt des maximalen Antagonismus bei der relativen Konzentration 1 Na⁺ : 1/100 Al⁺⁺⁺; hier scheint also das dreiwertige Al⁺⁺⁺ schon in ganz kleinen Mengen die Wirkung des Natriums aufzuheben. Sonst sind auch diese Kurven den bisher besprochenen in jeder Hinsicht ähnlich, weshalb sie auch zwecks Raumersparnis nicht abgedruckt werden sollen.

Bei allen Salzkombinationen, mit denen Versuche ausgeführt wurden, hat sich demnach stets eine Relation der verwendeten Ionen gefunden, bei welcher dieselben ihre Wirkung auf die Oberflächenspannung der Lezithinlösung gegenseitig fast vollkommen aufheben. Demzufolge erfährt die Oberflächenspannung der Lösung annähernd dieselbe Herabsetzung, als ob das Lezithin in destilliertem Wasser gelöst worden wäre. Solche Lösungen, in denen die anwesenden Ionen gegenseitig ihre Wirkung vollkommen aufheben, pflegt man in der Physiologie nach dem Vorgange Jacques Loeb's¹⁰⁾

⁹⁾ Eine ausführliche Darstellung dieser Versuche enthält die eingangs zitierte Arbeit in Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. 181 (1920).

¹⁰⁾ J. Loeb, Ueber physiologische Ionenwirkungen. Oppenheimer's Handbuch der Biochemie 2 [I] (Jena 1910).

als äquilibrierte Salzlösungen zu bezeichnen, und es steht dem nichts im Wege, dieselbe Bezeichnung auch für die hier dargestellten vollkommen analogen Erscheinungen kolloidchemischer Natur anzuwenden. Im folgenden soll demnach der Begriff der äquilibrierten Salzlösung in diesem Sinne verwendet werden.

Die relativen Mengen der einzelnen Salze, welche sich in äquilibrierten Lösungen die Wage halten, sind je nach der verwendeten Kombination verschieden. Im allgemeinen läßt sich auch hier die Schulze'sche Wertigkeitsregel auffinden, indem die Ionen sich bei dem Antagonisieren ihrer Valenz entsprechend verhalten: 1 Mol NaCl wird von 1/100 Mol AlCl₃ dagegen erst von 1/20 Mol CaCl₂ unwirksam gemacht, während die beiden gleichwertigen Ionen Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺ sich bei dem Verhältnis 1:1 antagonisieren. Eine auffallende Ausnahme von dieser Gesetzmäßigkeit liefert das gegenseitige Verhalten der beiden Ionen Na⁺ und K⁺. Trotz der gleichen Wertigkeit antagonisieren sich diese Ionen bei dem Verhältnis 1:1 nicht; im Gegenteil, bei dieser relativen Konzentration scheint sich ihre Wirkung einfach zu summieren. Dagegen tritt ein um so deutlicherer Antagonismus bei der Relation 1 NaCl : 1/20 KCl und 1 KCl : 1/20 NaCl auf. Weiter unten werden wir trachten, der Frage näherzutreten, wie diese merkwürdige Erscheinung zu verstehen ist.

Was nun den näheren Mechanismus dieser Wirkungen betrifft, so ist derselbe einstweilen nur wenig aufgeklärt. Die Wirkung der Ionen auf die Kolloide wird ja seit den Arbeiten Freundlich's¹¹⁾ als die Folge ihrer Adsorption angesehen. In unserem Spezialfalle spricht die bereits früher hervorgehobene auch hier bestehende Gültigkeit der Schulze'schen Regel

¹¹⁾ H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 4 (1907); Zeitschrift f. physik. Chem. 73 (1910). — Ferner: Kapillarchemie (Leipzig 1909).

über den Zusammenhang der Wertigkeit und des Fällungsvermögens der einzelnen Ionen in demselben Sinne. Um den strikten Beweis erbringen zu können, daß es sich tatsächlich um Adsorptionserscheinungen handelt, wäre es notwendig, zu zeigen, daß der Zusammenhang zwischen Salzkonzentration und Oberflächenspannungserhöhung des Lezithinsols sich mittelst einer Adsorptionsisotherme darstellen läßt. Durch den Umstand aber, daß die Oberflächenspannung der Lezithinlösung bei stetiger Erhöhung der Salzkonzentration ein Maximum passiert — was, wie weiter unten zu erörtern sein wird, als eine Folge der Umladung des Lezithins angesehen werden muß — und somit jener Teil der Kurven, auf den sich die Adsorptionsisotherme beziehen könnte, ganz kurz ausfällt, ist dieser Nachweis an diesem Objekte wohl schwer möglich. Im zweiten Teil dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die Entmischung eines anderen Sols tatsächlich einer Adsorptionsisotherme folgt.

Demnach müssen wir uns die Wirkung der Ionen auf das Lezithin etwa folgendermaßen vorstellen. Die ultramikroskopischen Teilchen des Sols adsorbieren die in der Lösung befindlichen entgegengesetzt geladenen Kationen, verlieren hierdurch ihre elektrische Ladung, infolgedessen eine Herabsetzung der Dispersität und eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Sols auftritt. Bei einer gewissen, von der Valenz des entladenden Kations abhängigen Konzentration erreicht die Lösung ihren isoelektrischen Punkt, bei welchem die Dispersität ihr Minimum, die Oberflächenspannung ihr Maximum aufweist. Durch weitere Zugabe des Kations tritt nun Peptisation ein: die Dispersität des Sols steigt wieder an, die Oberflächenspannung sinkt.

In äquilibrierten Salzlösungen geht dieser Vorgang nun nicht von statten; die Oberflächenspannung der Lösung fällt so aus, als ob das Lezithin in destilliertem Wasser gelöst wäre. Demzufolge müssen wir annehmen, daß auch die Dispersität der Lösung von den Ionen in äquilibrierten Lösungen nicht beeinflusst wird. Das kann nur so möglich sein, daß die Ionen sich gegenseitig aus der Oberfläche des Lezithins verdrängen oder mit anderen Worten: das eine Ion wird von seinen Antagonisten aus der Oberfläche verdrängt, ohne daß dieses letztere den Platz des ersteren einnehmen würde: es ist also kein Ion an der Oberfläche anwesend, und darum verhält sich das Sol so, als ob es in destilliertem Wasser gelöst wäre.

Daß dieser Schluß auch den Tatsachen entspricht, hierfür sprechen in erster Reihe die vor kurzem veröffentlichten Beobachtungen Oijen's¹²⁾. Dieser Autor hat die Adsorption aus reinen NaCl-Lösungen, ferner aus Gemischen von NaCl + CaCl₂ und NaCl + KCl + CaCl₂ durch verschiedene Adsorbentien — über welche aber nähere Angaben nicht gemacht werden — direkt geprüft, indem er nach vollendeter Adsorption die Salzlösungen abzentrifugierte und die Menge des zurückgebliebenen Chlors chemisch bestimmte. Seine Befunde zeigen, daß die Adsorption aus den Gemischen und besonders aus der äquilibrierten Lösung NaCl + KCl + CaCl₂ wesentlich geringer ausfällt als aus der reinen NaCl-Lösung. Wie immer auch die Arbeit Oijen's infolge der Nichtangabe der Adsorbentien und des Weglassens der Beschreibung seiner einzelnen Versuche als recht unvollkommen angesehen werden muß, liefert sie doch eine wertvolle Ergänzung der oben besprochenen Versuche und erhärtet die Richtigkeit der dargestellten Anschauung über das Wesen des Ionenantagonismus.

In diesem Zusammenhange wäre nun noch das früher hervorgehobene eigentümliche Verhalten der Kombinationen von NaCl und KCl zu besprechen. Entsprechend der Schulzeschen Wertigkeitsregel wäre auch hier zu erwarten, daß sich Natrium und Kalium bei gleicher Konzentration antagonisieren würden. Wir beobachteten aber die auffallende Erscheinung, daß der maximale Antagonismus nicht bei dieser Relation, sondern bei dem Verhältnis 1 NaCl : 1/20 KCl und 1/20 NaCl : 1 KCl zustande kommt. Es scheint demnach, daß die Oberfläche der Lezithinteilchen ein gewisses, ganz genau feststellbares Uebergewicht von Na⁺ oder K⁺ benötigt, um eine minimale Oberflächenspannung aufzuweisen. Die beiden einwertigen Ionen können sich hierbei gegenseitig ersetzen, fehlen darf aber keines von beiden. Was nun ihr relatives Mengenverhältnis in der äquilibrierten Lösung betrifft, so scheint aus demselben hervorzugehen, daß jedes von den in Rede stehenden Kationen die Adsorption des anderen bereits bei einer relativen Konzentration von 1:20 zu hemmen imstande ist, ohne hierbei selbst in beträchtlichen Mengen adsorbiert zu werden; wird die relative Konzentration z. B. der Kombination 1 Na⁺ : 1/20 K⁺ zugunsten des Kaliums erhöht, so wird dieses letztere bereits auch merklich adsorbiert und setzt nun die

¹²⁾ Oijen, Biochem. Zeitschr. 87 (1918).

Dispersität des Lezithinsols herab; hierbei wird natürlich auch etwas Natrium adsorbiert bei Verschiebung des Verhältnisses wohl in immer geringeren Mengen, bis diese Menge bei der Relation $1/20 \text{ Na}^+ : 1 \text{ K}^+$ praktisch gleich Null wird; bei diesem Verhältnis wird das Natrium nicht mehr adsorbiert, hemmt aber die Adsorption des Kaliums stark genug, um wieder eine maximale Dispersion des Lezithinsols herbeizuführen. — Daß die hier dargestellte Anschauung über den Mechanismus des Kalium-Natriumantagonismus kein vollkommen klares und lückenloses Verständnis der beobachteten Tatsachen bedeutet, ist mir klar; eine bessere Theorie für denselben zu entwickeln, scheint mir aber einstweilen nicht möglich zu sein.

III. Der Einfluß der Neutralsalze auf die Fermentwirkung.

Nachdem der Ionenantagonismus bei der Beeinflussung der Oberflächenspannung eines Lezithinsols in den oben besprochenen Versuchen klargelegt worden ist, schien es von Interesse, auch weitere Substanzen auffindig zu machen, an denen ein ähnliches Verhalten der Ionenkombinationen nachweisbar sein könnte. Von vornherein schienen Fermente zu diesem Zweck ein besonders geeignetes Objekt zu sein, da einerseits durch die Arbeiten von Michaelis¹³⁾ gezeigt wurde, daß dieselben meistens Kolloide mit ausgesprochener elektrischer Ladung sind, anderseits von einer Anzahl Autoren¹⁴⁾ nachgewiesen worden ist, daß Fermentationen bereits durch geringe Mengen von Neutralsalzen in hohem Grade beeinflusst werden.

So zeigen z. B. Beobachtungen von Cole¹⁵⁾ über die Wirkungen von Salzen auf Invertase, daß hierbei die Wertigkeit des Kations maßgebend ist, und zwar, daß die zweiwertigen Kationen Ba^{++} und Mg^{++} eine viel stärkere Hemmung der Fermentwirkung verursachen als die einwertigen Na^+ und K^+ . Diese Beobachtungen erinnern lebhaft an Erscheinungen bei negativen Kolloiden (z. B. Arsensulfidhydrosol), die ja auch vorwiegend von den Kationen, und zwar im Maße ihrer Wertigkeit, beeinflusst werden. Nun hat Michaelis¹⁶⁾ tatsächlich gezeigt, daß Invertase als ein negativ geladenes Kolloid zu

betrachten ist, und so war die Annahme nahelegend, daß die Wirkungen der Neutralsalze auf die Fermentation mit den kolloiden Eigenschaften der Enzyme im Zusammenhang stehen, im wesentlichen also Wirkungen auf den Lösungszustand sein könnten. Denn daß die Wirkung der Fermente eng mit ihrer kolloiden Natur verbunden ist, also als eine Katalyse in einem mikroheterogenen System anzusehen ist, hat schon Bredig¹⁷⁾ hervorgehoben. Daß hierdurch alle Einflüsse von Neutralsalzen auf Fermente ihre Erklärung finden könnten, ist allerdings wenig wahrscheinlich. Es muß vielmehr angenommen werden, daß den Neutralsalzwirkungen auf Fermente verschiedene Mechanismen zugrunde liegen können, von denen ja einige ganz zweifellos spezifischer Natur sind, wie z. B. die Kalziumwirkung bei der Blutgerinnung.

Für uns handelte es sich lediglich darum, festzustellen, ob die Ionenwirkungen, über deren Beziehungen zu kolloidchemischen Vorgängen u. a. in dem vorhergehenden Teil berichtet worden ist, namentlich aber ob der Ionenantagonismus auch für Fermentationsvorgänge eine Bedeutung erlangen kann.

Als geeignetes Objekt für derartige Versuche empfahl sich das Ferment Invertase, einmal weil die erwähnten Beobachtungen Cole's¹⁸⁾ gerade hier eine Gesetzmäßigkeit der erwarteten Art vermuten ließen, dann aber auch weil Invertase mit großer Leichtigkeit hergestellt und seine Wirkung mit Hilfe des Polarimeters einfach und genau verfolgt werden kann.

Die Fermentlösung wurde aus Preßhefe nach den Angaben von Michaelis¹⁹⁾ gewonnen und 48 Stunden gegen fließendes Wasser durch ein Fischblasenkondom dialysiert. Die wasserklare, ganz leicht gelbliche Lösung wurde unter Toluolzusatz in der Kälte aufbewahrt und behielt während der ganzen Zeit, in welcher die folgenden Versuche ausgeführt worden sind, ihre ursprüngliche Wirksamkeit voll bei.

Als Substrat wurde eine 20prozentige Lösung chemisch reinen Rohrzuckers benutzt. Polarisiert wurde mit einem Halbschattensaccharometer von Schmidt und Haensch, dessen Skalenteile bei Verwendung eines 200 mm-Rohres je 0,26048 Proz. Rohrzucker anzeigten.

¹⁷⁾ G. Bredig, *Anorganische Fermente* (Leipzig 1901).

¹⁸⁾ Cole, a. a. O.

¹⁹⁾ L. Michaelis, *Abderhalden's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden* (Berlin und Wien 1910), 3, 1.

¹³⁾ L. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* 7 (1908). — Derselbe und Ehreifreich, *Biochem. Zeitschr.* 10 (1908).

¹⁴⁾ Literatur hierüber siehe bei Oppenheimer, *Die Fermente*, IV. Aufl. (Leipzig 1913). — Ferner: Euler, *Allgemeine Chemie der Enzyme* (Wiesbaden 1910).

¹⁵⁾ Cole, *Journ. of Physiol.* 30 (1904).

¹⁶⁾ L. Michaelis, a. a. O.

Der Einfachheit willen wurde aber die absolute Menge Rohrzuckers nicht berücksichtigt, sondern lediglich die Drehung der Fermentrohrzuckergemische am Anfang und am Schlusse des Versuches bestimmt, und aus diesen beiden Zahlen die invertierte Menge Rohrzucker in Prozenten der ursprünglichen Menge mit Hilfe der Gleichung:

$$J = 100 \cdot \frac{\alpha_s - \alpha_i}{\alpha_s + 0,313 \alpha_s},$$

worin J den invertierten Rohrzucker in Prozenten der Gesamtmenge berechnet, α_s die Anfangsdrehung des Gemisches und α_i die Drehung am Schluß des Versuches — in den willkürlichen Einheiten der Saccharometerskala ausgedrückt — bedeutet. Um weniger Material zu verbrauchen, wurde nicht ein Rohr von 200 mm Länge, sondern ein kürzeres (65,42 mm) benutzt, so daß zu einer Polarisierung 10 ccm Flüssigkeit ausreichten. Die Länge des Rohres, da immer dasselbe verwendet wurde, hat für die Bestimmung keine Bedeutung gehabt.

Die Versuchsanordnung war nunmehr die folgende: 2,5 ccm Invertaselösung wurde mit der gleichen Menge destillierten Wassers bzw. der betreffenden Salzlösung versetzt, dann 5 ccm einer 20 prozentigen Rohrzuckerlösung hinzugefügt, die Anfangsdrehung des Gemisches bestimmt und dann dasselbe bei 15° 18 Stunden lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde jede Lösung mit einem Tropfen konzentrierter Natronlauge versetzt, wodurch einerseits die weitere Inversion verhindert, andererseits die anfängliche Multiration des entstandenen Traubenzuckers aufgehoben wurde. Hiernach wurde die Drehung in jedem Gemische bestimmt und aus derselben auf die oben angegebene Weise die Menge invertierten Rohrzuckers berechnet. Um einen genauen Vergleich zwischen den an verschiedenen Tagen angestellten Versuchen zu ermöglichen, wurde jedesmal in einem Gefäß das Ferment statt mit einer Salzlösung mit destilliertem Wasser versetzt. Jedes Salz und auch jede Salzkombination wurde in Serien von sieben Verdünnungen $\frac{1}{2}$ m, $\frac{1}{4}$ m, $\frac{1}{8}$ m, $\frac{1}{16}$ m, $\frac{1}{32}$ m, $\frac{1}{64}$ m, $\frac{1}{128}$ m verwendet, wobei das Verhältnis der einzelnen Salze zueinander in jeder Serie konstant blieb.

Zuerst ist der Einfluß der einzelnen Neutralsalze auf die Invertasewirkung untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält die Tabelle VII. Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß die erwähnten Beobachtungen von Cole zu Recht bestehen und daß die Invertasewirkung von den Neutralsalzen in steigenden

Konzentrationen immer mehr gehemmt wird, ferner daß die zweiwertigen Kationen Ca^{++} , Sr^{++} und Mg^{++} stärker hemmen als die einwertigen Na^+ und K^+ ; die durch Magnesium hervorgerufene Hemmung ist namentlich in den höheren Konzentrationen geringer als die durch Ca^{++} oder Sr^{++} bedingte. Magnesium nimmt also gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen Alkali- und Erdalkalikationen ein.

Nun erinnert diese Erscheinung, wie schon oben hervorgehoben wurde, lebhaft an das Verhalten negativer Kolloide, wie z. B. Arsensulfidhydrosol. Die Kationen beeinflussen die Invertasewirkung nach derselben Gesetzmäßigkeit, wie die Dispersität der negativen Kolloide, und so fragt es sich, ob das Wesen dieser beiden Wirkungen auch das gleiche ist. Nun wissen wir aus den Untersuchungen Freundlich's²⁰⁾, daß die Kolloidfällung durch Elektrolyte und Adsorptionsvorgänge auf das innigste verknüpft ist, und daß die Fällungswerte für die einzelnen Ionen mit Hilfe der Adsorptionsisotherme hinreichend berechnet werden können. Um also die Uebereinstimmung zwischen Kolloidfällung und Fermenthemmung durch Neutralsalze noch vollständiger darzustellen und die Wesensgleichheit der beiden Vorgänge noch wahrscheinlicher zu machen, war es wünschenswert, zu untersuchen, ob sich die Wirkung der Neutralsalze auf den Adsorptionsvorgang durch eine Adsorptionsisotherme darstellen läßt.

Wenn wir nun annehmen, daß die Fermenthemmung durch Salze auf Adsorption der letzteren beruht, so kann die Größe der Hemmung als Maß der stattgehabten Ionenadsorption angesehen werden. Die Größe der Hemmung läßt sich aber am besten durch folgende Formel ausdrücken:

$$h = 1 - \frac{J_c}{J_0},$$

wobei h die Hemmung, J_c die bei Gegenwart von in der Konzentration c vorhandenen Salze invertierte Menge Rohrzucker, J_0 die Menge invertierten Rohrzuckers bei ungehemmter Reaktion bedeutet. Die Formel gibt für die ungehemmte Reaktion $h = 0$; für den Fall, daß kein Rohrzucker invertiert wurde, $h = 1$; der Grad der Hemmung wird also durch dieselbe in Bruchteilen der Einheit angegeben. Wenn die auf diese Art ausgedrückte Hemmung der Fermentwirkung von der Salzkonzentration auf eine einer Adsorption entsprechenden Weise abhängt, so muß dieselbe durch die Adsorptions-

²⁰⁾ H. Freundlich, a. a. O.

Tabelle IV.

Einfluß der einzelnen Salze auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase.

Salz :		NaCl		KCl		Ca Cl ₂		SrCl ₂		Mg Cl ₂	
Konzentration	Invertierter Rohrzucker in Proz. der Gesamtmenge										
	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 4 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 4 · 10 ⁻² , p = 0,6	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 13 · 10 ⁻² , p = 0,7	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 12 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 12 · 10 ⁻² , p = 0,4	
$\frac{1}{2}$ m	52	52,5	41	39,5	7	6	6	3	30	29,5	
$\frac{1}{4}$ "	59	59,5	55	52,5	26	27	25	25	44	43,0	
$\frac{1}{8}$ "	64	64,6	61	59,8	38	40	41	40	51	49,0	
$\frac{1}{16}$ "	67	68,3	67	66,6	49	50	51	51	57	56,0	
$\frac{1}{32}$ "	71	70,9	70	69,9	57	57	60	59	63	61,0	
$\frac{1}{64}$ "	73	72,6	72	72,3	64	63	65	63	66	64,8	
$\frac{1}{128}$ "	74	74,0	74	74,0	68	67	68	68	69	68,0	
0	77	77,0	—	—	—	—	—	—	—	—	

isotherme dargestellt werden können, die für unseren Fall folgende Form annimmt:

$$h = K \cdot c^p,$$

wobei h die Hemmung, c die Salzkonzentration, K und p Konstanten, und zwar p einen Bruch im Bereiche zwischen 0,1 und 0,7 darstellt.

Es wurde nun auf die von Freundlich²¹⁾ angegebene Weise festgestellt, daß der Zusammenhang zwischen Salzkonzentration und Fermenthemmung tatsächlich durch die Adsorptionsisotherme dargestellt werden kann, und dann auch die Konstanten für jeden einzelnen Fall ermittelt. In der Tabelle IV sind neben den beobachteten Inversionen überall in der nächsten Kolonne die nach der Adsorptionsisotherme berechneten Werte angegeben, während am Kopfe dieser Kolonne die zu diesen Zahlen gehörigen Konstanten K und p verzeichnet sind. Wie ersichtlich, ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für die Inversion durchwegs recht gut, so daß die Fermenthemmung durch Neutralsalze tatsächlich als mit der Adsorptionsisotherme hinreichend dargestellt erscheint. Die ermittelten Werte der Konstanten liegen für K zwischen $4 \cdot 10^{-2}$ und $13 \cdot 10^{-2}$ und sind für die einwertigen Alkalisalze wesentlich kleiner als für die zweiwertigen Erdalkalien und für das Magnesium; die Werte für p liegen durchwegs in der Nähe von 0,5, sind also Werte, die recht gut mit denen der bekannten Adsorptionerscheinungen übereinstimmen, während die hohen K -Werte für die Erdalkalien im Gegensatz zu den niedrigen für die Alkalien die beobachtete Erscheinung als elektrochemisches

Phänomen und der Fällung negativer Suspensionskolloide nahe verwandt charakterisieren

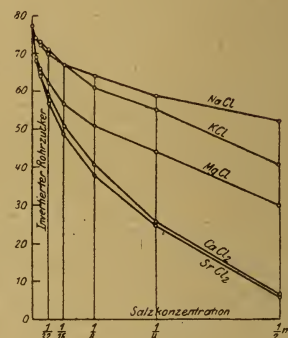


Fig. 5

Einfluß der einzelnen Salze auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase

Die Kurventafel V zeigt die Abhängigkeit der Fermenthemmung von der Salzkonzentration für die einzelnen Salze graphisch dargestellt. Die Kurven haben die umgekehrte Form der Adsorptionsisothermen.

Aus den dargestellten Tatsachen läßt sich also der Schluß ziehen, daß der Fermenthemmung durch Neutralsalze ein Adsorptionsvorgang zugrunde liegt, den wir uns etwa folgendermaßen vorstellen können: Die kolloidgelösten negativ elektrisch geladenen Partikelchen des Ferments adsorbieren die entgegengesetzt geladenen Kationen der Neutralsalze, verlieren hierdurch ihre elektrische Ladung, wodurch ihre Dispersität herabgesetzt wird. Da nun, wie bereits hervorgehoben ist, die Fermentation als Reaktion in einem mikroheterogenen System aufzufassen ist, also von der Oberflächenentfaltung des Systems in hohem Grade abhängig

²¹⁾ H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907).

sein muß, ist es leicht verständlich, daß eine Abnahme der aktiven Oberfläche, wie sie die Neutralsalze herbeiführen, eine Abnahme der Fermentwirkung verursacht.

Beruhet nun aber diese Annahme auf Richtigkeit und ist die Fermentwirkung durch Neutralsalze auf eine Abnahme der aktiven Oberfläche zurückzuführen, so muß sich diese Dispersitätsverminderung der Fermentlösung außer in der Herabsetzung der Fermentwirkung auch in einer Veränderung der sonstigen physikochemischen Eigenschaften der Lösung, wie z. B. ihrer Oberflächenspannung und Viskosität äußern. Im ersten Teil dieser Arbeit habe ich gezeigt, daß die Neutralsalze die Oberflächenspannung einer Kolloidlösung (Lezithin) erhöhen können und somit erwartet werden kann, daß auch die Oberflächenspannung der Fermentlösung durch Elektrolyte auf ähnliche Weise beeinflußt wird. Ist die Fermenttätigkeit tatsächlich eine Funktion der Dispersität der Fermentlösung, so mußte

sich zwischen Fermenttätigkeit und Oberflächenspannung der Fermentlösung eine gewisse Parallelität nachweisen lassen. Es wurde also die Oberflächenspannung der Fermentlösung in reinem Zustande und in Gegenwart der verschiedenen Neutralsalze stalagmometrisch festgestellt. Es wurde zu diesem Zwecke, wie bei Lezithin, ein Traube'scher Stalagmometer verwendet, welcher für destilliertes Wasser die Tropfenzahl 36,5 hatte. Aus der Tropfenzahl wurde dann mittelst der Formel:

$$\gamma_c = 100 \frac{S \cdot Z_w}{Z_c},$$

worin γ die auf Wasser bezogene relative Oberflächenspannung der Fermentlösung, S das spezifische Gewicht der Lösung, Z_w und Z_c die Tropfenzahlen für Wasser bzw. für die Fermentlösung bedeuten, die Oberflächenspannung der Lösung bestimmt. Der auf diese Weise ermittelte Einfluß der einzelnen Salze auf die Oberflächenspannung ist aus Tab. V ersichtlich.

Tabelle V.
Einfluß der einzelnen Salze auf die Oberflächenspannung der Invertaselösung.

Salz:		NaCl		KCl		CaCl ₂		SrCl ₂		MgCl ₂	
Konzentration	Oberflächenspannung der Invertaselösung										
	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 4 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 4 · 10 ⁻³ , p = 0,6	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 12 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 12 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 12 · 10 ⁻³ , p = 0,4	
$\frac{1}{2}$ m	91,0	91,1	93,0	92,5	98,0	97,0	97,2	97,0	94,0	93,8	
$\frac{1}{4}$ "	90,0	90,0	90,6	90,8	94,2	94,4	94,0	94,4	92,8	92,4	
$\frac{1}{8}$ "	89,2	89,4	90,0	89,8	92,0	92,4	92,8	92,4	91,8	91,2	
$\frac{1}{16}$ "	88,8	89,0	89,0	89,2	91,0	91,0	90,8	91,0	90,6	90,5	
$\frac{1}{32}$ "	88,5	88,7	88,6	88,7	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	89,8	
$\frac{1}{64}$ "	88,5	88,5	88,5	88,5	89,0	89,5	89,0	89,5	89,2	89,4	
$\frac{1}{128}$ "	88,2	88,3	88,0	88,3	88,6	89,0	88,0	89,0	88,9	89,0	
0	88,0	88,0	—	—	—	—	—	—	—	—	

Neben den experimentell festgestellten Oberflächenspannungen sind auch hier in einer nächsten Kolonne die unter der Annahme berechneten Oberflächenspannungen zusammengestellt, daß auch diese Salzwirkung den Gesetzen der Adsorption folgt. Als Maß der stattgehabten Adsorption wurde hier die Erhöhung der Oberflächenspannung angenommen, die nach folgender Formel berechnet wurde:

$$e = 1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_c},$$

worin e die Erhöhung der Oberflächenspannung, γ_0 die Oberflächenspannung der reinen Fermentlösung, γ_c dieselbe bei der Salzkonzentration c

bedeutet. Die Formel für die Adsorptionsisotherme gestaltet sich demnach:

$$e = k \cdot c^p.$$

Auch hier ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten für die Oberflächenspannungen eine zufriedenstellende. Die Konstanten p decken sich durchwegs mit denen für die Fermenthemmung ermittelten, während die Werte für k zehnmal kleinere sind. Demnach nehmen die auf Kurven-
tafel VI dargestellten Kurven, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Salzkonzentration demonstrieren, den umgekehrten Verlauf wie die Kurven für die Ferment-

hemmung. Die Parallelität für die Fermenthemmung und Oberflächenspannungserhöhung ist eine vollkommene, so daß diese Versuchsergebnisse die Richtigkeit der entwickelten Auffassung der Fermenthemmung bestätigen.

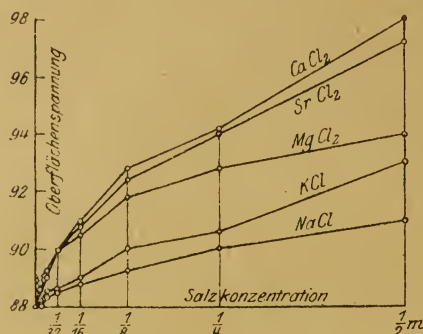


Fig. 6

Einfluß der einzelnen Salze auf die Oberflächenspannung der Invertaselösung

Nachdem die Wirkung der einzelnen Salze auf die Fermentation festgestellt worden ist, wurden die Wirkungen von Salzgemischen untersucht. Die zu diesem Zwecke herangezogenen Kombinationen können in drei Gruppen geteilt werden, die im folgenden kurz besprochen werden sollen:

Zu der ersten Gruppe gehören die Kombinationen einwertiger Kationen miteinander. Also NaCl + KCl. Die hierher gehörigen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengestellt. Es zeigt sich hier, daß die Hemmungen, die durch die verschiedenen Kombinationen von NaCl und KCl verursacht werden, stets geringer sind als die, durch die einzelnen Salze bedingten. Es besteht also zwischen der Wirkung von Na⁺ und K⁺ auch hier ein Antagonismus. Die Fermenthemmung nimmt um so mehr ab, je mehr das Verhältnis der beiden Ionen Na⁺ und K⁺ im Gemisch sich 1 nähert und ist bei der Relation 1 NaCl : 1 KCl fast gleich 0. Dieses Verhalten weicht merklich von dem der Lezithinlösungen gegen Kombinationen von NaCl + KCl ab. Während sich hier der maximale Antagonismus bei dem Verhältnis 1 Na⁺ : 1 K⁺ einstellt, war der Antagonismus dort gerade bei dieser Relation am geringsten und die Wirkung der Ionen am deutlichsten ausgesprochen. Es scheint demnach der Antagonismus je nach dem Substrat, auf welches die Ionen einwirken, verschiedene Formen anzunehmen. Worauf dies beruht, läßt sich zurzeit noch nicht sagen. Unterziehen wir die Wirkungen der Kombinationen NaCl

+ KCl auf die Inversion einer mathematischen Analyse, so stellt sich heraus, daß auch diese Wirkungen sich im oben besprochenen Sinne hinlänglich durch Adsorptionsisothermen darstellen lassen. Die Herabsetzung der Salzwirkung äußert sich in einem Kleinerwerden des Koeffizienten K, während der Exponent p unverändert bleibt. Nun ist bekannterweise der Koeffizient K ein Maß der Adsorbierbarkeit eines Stoffes, und so kommen wir auch hier zu dem Resultat, daß die Kationen ihre Adsorbierbarkeit gegenseitig herabsetzen oder mit anderen Worten: sich gegenseitig aus der Oberfläche verdrängen — ein Schluß — zu dem uns bereits die Erfahrungen mit Lezithinlösungen geführt haben.

Daß sich die Herabsetzung der Ionenwirksamkeit auch in der Wirkung auf die Oberflächenspannung äußert, zeigt die Tabelle VII. Die in derselben enthaltenen Zahlen, mit denen der Tabelle VI verglichen, demonstrieren wiederum die vollkommene Parallelität zwischen Fermentwirkung und Oberflächenspannung der Fermentlösung.

Zu der zweiten Gruppe gehören die Kombinationen einwertiger Kationen mit zweiwertigen. Diese Kombinationen verhalten sich dem Wesen nach vollkommen identisch; es genügt daher, wenn wir zu ihrer Erläuterung die Wirkung der Kombination Na⁺ + Ca²⁺ besprechen (Tabelle VIII).

Wenn wir nun diese Wirkungen betrachten, so sehen wir, daß bei der Relation 1:1 das zweiwertige Kation so sehr in seiner Wirkung überwiegt, daß die Kombination in ihrer Wirkung kaum die Anwesenheit des einwertigen Kations verrät. Eine geringe gegenseitige Hemmung ist allerdings auch hier bemerkbar. Je mehr nun die relative Konzentration des zweiwertigen Kations in der Lösung herabgesetzt wird, um so deutlicher tritt die Wirkung des einwertigen Kations hervor, und um so größer wird auch der Antagonismus, der bei der Relation 1 Na⁺ — 1/20 Ca²⁺ sein Maximum erreicht. Wenn wir nun die relative Konzentration des Erdalkalikations noch weiter herabsetzen, so erhöht sich die Hemmung von hier aus wieder, um durch sukzessives Zurücktreten des antagonisierenden Erdalkalikations stetig in die Wirkung des reinen Alkalisalzes überzugehen. Mathematisch äußert sich dies in der Ab- und Zunahme des Koeffizienten K, welcher von dem Werte $13 \cdot 10^{-2}$ bei der reinen Erdalkaliwirkung durch steigende Mengen Alkalisalze sukzessive herabgesetzt wird, um bei der Relation 1 Na⁺

Tabelle VI.

Einfluß verschiedener Kombinationen von NaCl und KCl auf die Rohzuckerspaltung durch Invertase.

Verhältnis von NaCl zu KCl in der Lösung							
	$1 \text{ NaCl} : \frac{1}{20} \text{ KCl}$	$1 \text{ NaCl} : \frac{1}{10} \text{ KCl}$	$1 \text{ NaCl} : \frac{1}{5} \text{ KCl}$	$1 \text{ NaCl} : 1 \text{ KCl}$	$\frac{1}{10} \text{ NaCl} : 1 \text{ KCl}$	$\frac{1}{20} \text{ NaCl} : 1 \text{ KCl}$	
Invertierter Rohrzucker in Proz. der Gesamtmenge							
Gesamtkonzentration	berechnet mit den Konstanten $K = 3,2 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$	beobachtet	berechnet mit den Konstanten $K = 1,8 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$	beobachtet	berechnet mit den Konstanten $K = 0,8 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$	beobachtet	berechnet mit den Konstanten $K = 0,2 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$
	berechnet mit den Konstanten $K = 3,2 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$	beobachtet	berechnet mit den Konstanten $K = 1,8 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$	beobachtet	berechnet mit den Konstanten $K = 0,8 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$	beobachtet	berechnet mit den Konstanten $K = 0,2 \cdot 10^{-2}, p = 0,5$
$\frac{1}{2}$ m	57,3	65,0	65,9	73,0	72,1	75,5	75,75
"	63	70,0	69,2	73,5	73,5	76,0	76,15
"	68	71,5	71,5	74,7	74,6	77,0	76,40
"	71	74,0	73,1	74,7	75,3	77,0	76,6
"	72	74,0	74,2	75,3	75,8	77,0	76,7
"	73	75,0	75,1	76,9	76,1	77,0	76,8
"	75	75,0	75,5	76,4	76,5	77,0	76,86
"	77	—	—	—	—	—	—

Tabelle VII.

Einfluß verschiedener Kombinationen von NaCl und KCl auf die Oberflächenspannung der Invertaselslösung.

Gesamtkonzentration	Verhältnis von NaCl zu KCl in der Lösung												
	1 NaCl : 1 ₂₀ KCl	1 NaCl : 1 ₁₀ KCl	1 NaCl : 1 ₆ KCl	1 NaCl : 1 KCl	1 ₁₆ NaCl : 1 KCl	1 ₁₀ NaCl : 1 KCl	1 ₆ NaCl : 1 KCl	1 ₂₀ NaCl : 1 KCl					
	berechnet mit den Konstanten K = 3.10 ⁻³ , p = 0,5	berechnet mit den Konstanten K = 2.10 ⁻³ , p = 0,5	berechnet mit den Konstanten K = 1.10 ⁻³ , p = 0,5	berechnet mit den Konstanten K = 0.2.10 ⁻³ , p = 0,5	berechnet mit den Konstanten K = 0.9.10 ⁻³ , p = 0,5	berechnet mit den Konstanten K = 2.10 ⁻³ , p = 0,5	berechnet mit den Konstanten K = 3.10 ⁻³ , p = 0,5						
	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 3.10 ⁻³ , p = 0,5
1/2 m	89,8	90,1	89,5	89,4	89,0	88,7	88,0	88,1	88,7	88,7	89,0	89,8	90,1
1/4 "	89,7	89,5	89,0	89,0	88,5	88,5	88,0	88,0	88,5	88,5	89,0	89,4	89,5
1/6 "	89,0	89,0	88,3	88,3	88,3	88,3	88,0	88,0	88,3	88,3	88,5	88,7	89,1
1/10 "	88,7	88,7	88,3	88,5	88,1	88,1	88,0	88,0	88,2	88,2	88,3	88,7	88,7
1/16 "	88,5	88,5	88,3	88,3	88,3	88,3	88,0	88,0	88,1	88,1	88,3	88,5	88,5
1/20 "	88,3	88,3	88,0	88,2	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,2	88,3	88,3
1/60 "	88,1	88,2	88,0	88,1	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,2	88,3	88,3
1/120 "	88,0	88,0	88,0	88,1	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,1	88,1	88,2
0	88,0	88,0	—	—	—	—	88,0	—	—	—	—	—	—

Tabelle VIII. Einfluß verschiedener Kombinationen von NaCl und CaCl₂ auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase.

Gesamtkonzentration	Verhältnis von NaCl zu CaCl ₂ in der Lösung											
	1 NaCl : 1 CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{5}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{10}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{20}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{50}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{100}$ CaCl ₂	
	Invertierter Rohrzucker in Proz. der Gesamtmenge											
	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 10 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 6 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 1 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 0,1 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 0,8 · 10 ⁻² , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 3 · 10 ⁻² , p = 0,5
$\frac{1}{2}$ m	13	14,5	41,5	40,0	71,0	70,8	76	76,4	71	72,1	57,0	58,5
$\frac{1}{4}$ „	35	34,5	50,0	50,9	72,0	72,7	77	76,6	73	73,5	62,5	64,0
$\frac{1}{8}$ „	45	46,3	58,0	58,6	73,5	73,9	77	76,7	74	74,5	67,0	67,6
$\frac{1}{16}$ „	52	54,5	65,0	63,9	74,5	74,8	77	76,8	75	75,2	70,0	70,5
$\frac{1}{32}$ „	61	61,6	68,0	67,8	75,0	75,5	77	76,8	75	75,8	73,0	72,4
$\frac{1}{64}$ „	65	66,1	71,0	70,5	76,0	76,0	77	76,9	76	76,2	73,5	73,8
$\frac{1}{128}$ „	69	69,3	74,0	72,4	77,0	76,2	77	76,9	77	76,4	75,0	74,8
0	77	77,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle IX. Einfluß verschiedener Kombinationen von NaCl und CaCl₂ auf die Oberflächenspannung der Invertaselösung.

Gesamtkonzentration	Verhältnis von NaCl zu CaCl ₂ in der Lösung											
	1 NaCl : 1 CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{5}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{10}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{20}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{50}$ CaCl ₂		1 NaCl : $\frac{1}{100}$ CaCl ₂	
	Oberflächenspannung der Invertaselösung											
	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 10 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 6 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 1 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 0,1 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 0,8 · 10 ⁻³ , p = 0,5	beobachtet	berechnet mit den Konstanten K = 3 · 10 ⁻³ , p = 0,5
$\frac{1}{2}$ m	94,7	94,5	92,0	92,3	89,0	88,7	88	88	88,4	88,6	89,8	90,4
$\frac{1}{4}$ „	93,2	92,8	90,8	90,9	88,6	88,5	88	88	88,4	88,4	89,6	89,5
$\frac{1}{8}$ „	91,3	91,1	90,1	90,0	88,4	88,3	88	88	88,2	88,2	89,3	89,1
$\frac{1}{16}$ „	89,7	90,0	89,3	89,4	88,4	88,2	88	88	88,2	88,2	89,0	88,7
$\frac{1}{32}$ „	89,3	89,5	88,8	89,0	88,2	88,1	88	88	88,0	88,1	88,8	88,5
$\frac{1}{64}$ „	89,0	89,2	88,4	88,7	88,0	88,0	88	88	88,0	88,0	88,2	88,3
$\frac{1}{128}$ „	88,6	89,0	88,4	88,5	88,0	88,0	88	88	88,0	88,0	88,0	88,2
0	88,0	88,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

: $\frac{1}{20}$ Ca⁺⁺ den minimalen Wert von $0,1 \cdot 10^{-2}$ zu erreichen, um von hier bei abnehmender Erdalkalikonzentration zum Werte $4 \cdot 10^{-2}$ für die reine Alkaliwirkung wiederum anzusteigen. Auch für den Einfluß der Alkali- und Erdalkalikonzentrationen auf die Oberflächenspannung der Fermentlösungen ließen sich dieselben Gesetzmäßigkeiten feststellen. Die Parallelität der beiden Salzwirkungen ist auch hier vollkommen.

Die dritte Gruppe der Salzkombinationen ist die, in der zweiwertige Kationen miteinander vergesellschaftet worden sind. Die Tabelle IX zeigt die Wirkung dieser Kombinationen auf die Fermentation. Der Antagonismus zwischen den Ionen tritt auch hier klar zutage; seinen höchsten Grad erreicht derselbe — wie es bei

gleichwertigen Ionen zu erwarten war — bei der Relation 1:1, während die der anderen Kombinationen sich stetig der Wirkung des in Ueberschuß befindlichen Kations nähern. Dies zeigen auch die Koeffizienten K der Adsorptionsisotherme für die einzelnen Ionenrelationen. Die Wirkungen auf die Oberflächenspannungen deckten sich auch hier durchwegs mit denen auf die Fermentation.

Die geschilderten Befunde lassen Folgerungen in zwei Richtungen zu: 1. über die physikochemischen Grundlagen der Fermenthemmung durch Salze und 2. über das Wesen des Ionenantagonismus.

Um dem ersten Problem näher treten zu können, müssen wir zu dem Ausgangspunkt

dieser Untersuchungen zurückkehren. Wie erwähnt, konnte Cole einen gewissen Parallelismus zwischen den Wirkungen von Neutralsalzen auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase und der Fällungskraft derselben gegen negative Suspensionskolloide nachweisen; anderseits stellte Michaelis fest, daß die Invertase als negativ geladenes Kolloid anzusehen ist. Ein Zusammenhang zwischen den beiden Beobachtungen war nicht von der Hand zu weisen, wenn es auch unfraglich zu Recht besteht, daß Neutralsalze in bereits so geringen Konzentrationen die Invertasenwirkung zu hemmen imstande sind, in denen sie bestimmt keine sichtbare Fällung in der Fermentlösung verursachen. Es kann aber der Dispersitätsgrad eines Sols weitgehend herabgesetzt werden, ohne daß eine makroskopisch sichtbare Fällung auftreten müßte. Um die Fermenthemmung zu erklären, ist aber eine solche Herabsetzung der Dispersität vollkommen genügend. In einem mikroheterogenen System, wie es eine Fermentlösung ist, ist die Größe der aktiven Oberfläche für die Reaktionsgeschwindigkeiten ausschlaggebend, und so erscheint es mir selbstverständlich, wenn die Verkleinerung der Oberfläche von einer Herabsetzung der Fermentationsgeschwindigkeit begleitet wird. Es muß hierbei allerdings die Annahme gemacht werden, daß die Inversion an der Grenzfläche Invertasewasser vor sich geht. Dies ist aber recht wahrscheinlich. Die große Ähnlichkeit zwischen den Fermentwirkungen und den Katalysen durch Metallsole, auf welche Bredig²²⁾ hinwies, spricht jedenfalls in diesem Sinne. Auch die Beobachtungen Henri's²³⁾, der Invertase in eine Gelatinegallerte einschloß und feststellte, daß die Inversionsgeschwindigkeit hierdurch sich in die Diffusionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers zum eingeschlossenen Ferment umwandelte, lagen diese Annahmen nahe.

Die zu beantwortende Frage gestaltet sich demnach folgendermaßen: „Kann die durch die Salze hervorgerufene Hemmung der Invertasenwirkung als Folge der Herabsetzung der aktiven Fermentoberfläche durch die Salze angesehen werden?“ Um diese Frage im positiven Sinne beantworten zu können, mußte erstens nachgewiesen werden, daß die Wirkung der Neutralsalze auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase von der Konzentration des wirksamen Salzes in derselben Weise abhängig ist, wie es von Erscheinungen an Grenzflächen charakteristisch

ist, also mit einer Adsorptionsisotherme dargestellt werden kann. Zweitens mußte gezeigt werden, daß die Neutralsalze tatsächlich eine Verkleinerung der aktiven Oberfläche, also eine Herabsetzung der Dispersität der Fermentlösung verursachen.

Bei diesen Bedingungen, durch die oben geschilderten Versuchen entsprochen worden ist, scheint die Folgerung berechtigt zu sein, daß die Neutralsalze — wenigstens im Falle der Inversion — ihre hemmende Wirkung auf die Fermenttätigkeit durch die Herabsetzung der Dispersität und Verkleinerung der aktiven Oberfläche des Fermentes ausüben. Wie weit diese Art der Salzwirkung für andere Fermentationen Gültigkeit hat, ferner ob nicht auch andere hemmende Agentien, wie z. B. Schwermetallsalze usw., ihre Wirkungen auf den Fermentationsvorgang auch durch eine Verkleinerung der aktiven Oberfläche im zweiphasigen System hervorrufen, sind Fragen, die späteren Untersuchungen vorbehalten werden müssen.

Die zweite Frage, die durch die besprochenen Versuchsergebnisse angeschnitten wird, ist die des Ionenantagonismus. Im ersten Teile dieser Arbeit habe ich diese Erscheinungen zu erklären versucht. Der hier in Frage kommende Antagonismus zwischen den Ionenwirkungen auf die Fermentation ist auf Grund des früher Auseinandergesetzten wohl ohne weiteres verständlich. Der einzige auffallende Unterschied zwischen dem Ionenantagonismus bei der Entmischung eines Lezithinsols und bei der Fermenthemmung äußert sich in dem Verhältnis, bei welchem Na⁺ und K⁺ sich maximal antagonisieren. Dieser Unterschied scheint mir einer näheren Erklärung einstweilen unzugänglich zu sein und muß wohl auf die Verschiedenheit der Substrate zurückgeführt werden.

Zusammenfassung.

Diese Untersuchungen ergeben demnach:

1. Daß die Chloride der Alkalien, Erdalkalien und des Aluminiums die Oberflächenspannung wässriger Lezithinsole wesentlich erhöhen. Dieselbe durchläuft bei stetiger Zunahme der Salzkonzentration ein Maximum.

2. Dieselben Salze üben auch eine hemmende Wirkung auf die Rohrzuckerspaltung durch Invertase aus, welche mit zunehmender Konzentration der Salze stetig ansteigt und in ihrer Größe von der Valenz des verwendeten Kations abhängt. Dem Einfluß der Salze auf die Fermentation geht ihre Wirkung auf die Dispersität der Fermentlösung parallel. Beide

²²⁾ G. Bredig, a. a. O.

²³⁾ V. Henri, Compt. rend. 142 (1906).

Zusammenhänge lassen sich hinreichend durch Adsorptionsisotherme darstellen. Hieraus wird geschlossen, daß die Fermenthemmung durch Neutralsalze auf dem Wege der Verkleinerung der aktiven Fermentoberfläche im mikroheterogenen System verursacht wird.

3. In Gemischen der oben aufgezählten Salze tritt in ihren Wirkungen auf die Oberflächenspannung der Lezithinlösung wie auch auf die Fermenthemmung und die Oberflächenspannung der Fermentlösung ein Antagonismus deutlich zutage. Die Oberflächenspannung der Lezithinlösung, die Fermenthemmung und die Oberflächenspannung der Fermentlösung sind in erster Reihe, wenn nicht ausschließlich, durch das relative Konzentrationsverhältnis der vorhandenen Kationen bestimmt und von der absoluten Konzentration der Lösung in weiten Grenzen unabhängig.

4. Die physikalisch-chemische Grundlage des Ionenantagonismus wird in der Fähigkeit der Kationen gesucht, sich gegenseitig aus ihren Adsorptionsverbindungen an der Oberfläche der Kolloidteilchen zu verdrängen, ohne daß das verdrängende Ion an den Platz des verdrängten

Ions treten würde. Der Antagonismus der Ionenwirkungen auf die Fermentation äußert sich in einem Kleinerwerden des Koeffizienten k der Adsorptionsisotherme für die Kationenwirkung bei Salzgemischen: derselbe erreicht bei dem maximalen Antagonismus seinen Minimalwert.

5. Die relativen Mengen, in welchen sich die Salze maximal antagonisieren, sind durch die Wertigkeit ihrer Kationen eindeutig bestimmt. Der maximale Antagonismus kommt bei gleichwertigen Kationen bei der Relation 1:1 zustande, während zweiwertige Kationen in einer zwanzigmal, dreiwertige in einer hundertmal geringeren Konzentration die Wirkung einwertiger Kationen bereits völlig aufzuheben vermögen. Eine Ausnahme von dieser Gesetzmäßigkeit scheint einzig und allein das gegenseitige Verhalten von Na^+ und K^+ bei der Beeinflussung der Oberflächenspannung des Lezithinsols zu liefern, insofern hier trotz der gleichen Wertigkeit der Kationen der maximale Antagonismus nicht bei dem Verhältnis 1:1, sondern bei den Relationen 1 $\text{Na} : \frac{1}{20} \text{K}$ und 1 $\text{K} : \frac{1}{20} \text{Na}$ zustande kommt. Die Erklärung dieser Erscheinung läßt sich einstweilen wohl noch nicht geben.

Die Quellung von Kolloidgemischen, I.

Von Hans Handovsky und Arthur Weil. (Eingegangen am 23. August 1920.)
(Aus dem physiologischen Institut der Universität Halle.)

Die Wasserbindung der verschiedenen Zellen und Gewebe ist durch das Quellungsvermögen des Protoplasmas bedingt. Es ist wohl interessant zu untersuchen, wie weit die einzelnen kolloiden Zellbestandteile durch ihre gegenseitige Beeinflussung oder durch Bildung von Verbindungen mit eigenem Quellungsvermögen den spezifischen Wassergehalt irgendeines Protoplasmas bedingen. Wir haben versucht, eine gegenseitige Beeinflussung der Quellbarkeit von kolloiden Systemen zunächst an möglichst einfachen Modellen zu studieren, um von da aus evtl. weiterschließen und unsere Studien an Zellen und Geweben fortsetzen zu können.

Wir arbeiteten mit wasser- und tunlichst salzfreier Gelatine. „Golddruckgelatine Merck“ wurde zuerst 12 Tage lang gegen fließendes destilliertes Wasser dialysiert, bis die Leitfähigkeit des Dialysates zweimal 24 Stunden gleich blieb, dann im Vakuumexsikkator in Porzellschalen bei 80—100° getrocknet. Man muß hierbei die Anwendung von Glasschalen ver-

meiden, da leicht Splitter abspringen, die in der durchsichtigen Gelatine übersehen und von den lufttrocknen Platten nicht entfernt werden können. Weiter verfahren wir so, daß wir die wasser- und salzfreie Gelatine unter möglichst wenig Wasserzusatz mit anderen, grob dispersen Substanzen (Kohle, Lipoiden) zu homogenen Emulsionen verrührten und diese zu homogenen Gallerten erstarren ließen, die wir als Ausgangsmaterial verwendeten.

Für die Methodik der Gelatinegallertquellung bilden die Versuche von Hofmeister¹⁾ ein sicheres Fundament. Die Quellungsgeschwindigkeit hängt bei annähernd gleicher Temperatur (wir arbeiteten bei Zimmertemperatur) von der Dicke der Gallerte ab; so erreichen nach Hofmeister Gallertzylinder von 2,3 cm Durchmesser und 0,8—0,9 cm Höhe auch nach 25 Tagen kein Maximum, während dünne Plättchen

¹⁾ Hofmeister, Arch. exp. Path. u. Pharm. 27, 395, 1890.

bald maximal gequollen waren. Um diesbezüglich möglichst günstige Bedingungen zu haben, gossen wir die durch Zusatz der innerhalb einer Versuchsserie stets gleichen Menge heißen Wassers verflüssigte Gallerte in gleich große Schälchen aus; die aus der Mitte mit demselben Glaspatel ausgestanzten prismatischen Stücke hatten eine Höhe von 2—3 mm. Außerdem hängt die Erreichung des Quellungsmaximums natürlich von dem bereits vor dem Versuch vorhandenem Wassergehalt der Gallerte ab. Unsere zum Versuch verwendeten Gallertscheibchen wurden somit tunlichst gleich groß gemacht, hatten (auch bei den Gallertgemischen) den gleichen Gelatine- und Wassergehalt und die gleiche Anfangskonzentration in bezug auf Gelatine; sie entsprachen den dünnen Gallertplatten (Agar, Gelatine) Hofmeister's²⁾.

Die in destilliertem Wasser gequollenen

Scheibchen wurden nach einer bestimmten Zeit herausgenommen, mit Filtrierpapier getrocknet, entweder im ganzen oder geeignete Stücke in gewogene Wägegläschen gebracht, gewogen, dann nach der von dem einen von uns [Weil]³⁾ besterprobten Methode durch Trocknen im Vakuum der Quellungsgrad festgestellt. Wir untersuchten zuerst die Quellungsgeschwindigkeit der Gelatine; dabei stellte sich heraus, daß unsere Scheibchen von 2—3 mm Höhe und 0,025—0,250 g Trockengehalt in 14 Stunden stets annähernd das Quellungsmaximum erreicht haben, und zwar 12,1 g pro 1 g trockenen Leim. Hofmeister fand als annähernd maximale Wasseraufnahme dünner Scheibchen 12,1 g. Ueber die Quellungsgeschwindigkeit der Gelatine in unserer Versuchsanordnung orientiert Tabelle I, wo aus sechs Kontrollversuchen zwei in extenso gebracht werden.

Tabelle I.

	Dauer d. Quellung Stunden	Trockengehalt der Gallerte g	Wasseraufnahme g	i ^{*)}	
				Einzelwert	Mittelwert
Versuch 1 ^{**)}	3	0,053	0,574	11,6	
Gallerte 20 Proz.	3	0,051	0,556	11,1	11,3
(d. i. 1 g Gelatine	9	0,025	0,302	11,6	
+ 4 g Wasser)	9	0,033	0,423	12,8	12,1
	14	0,171	2,017	11,8	
Versuch 2	14	0,093	1,135	12,2	
	14	0,098	1,215	12,4	
Gallerte 20 Proz.	14	0,125	1,475	11,8	12,1
	14	0,105	1,260	12,0	

^{*)} i bedeutet den Quellungsgrad, d. i. die Wasseraufnahme durch 1 g trockenen Leims (vgl. Katz, Kolloidchem. Beih. 9 (1917/18)).

^{**)} Die in den einzelnen Versuchen angeführten Gallertstückchen stammen stets aus demselben Guß.

Dann gingen wir an die Versuche mit Gallertgemischen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der reinen Gelatine; die zur Quellung gelangenden Scheibchen waren gleich groß, hatten den gleichen Gelatinegehalt. Um beide Bestandteile unserer Gemische möglichst gut zu kennen, versuchten wir es zunächst mit Tierkohlegelatinegallerten. Sie wurden so hergestellt, daß in den noch flüssigen Leimgallerten sukzessive die vorher im verschlossenen Gläschen gewogene und aufbewahrte Tierkohlemenge mit einem feinen Glasstab zu einer homogenen Emulsion verrührt, diese dann ausgegossen und erstarren gelassen wurde. Die Tierkohlegelatinegallerten wurden dann genau so behandelt wie die reinen Leimgallerten (siehe oben). Um zu kontrollieren,

ob diese Mischgallerten wirklich homogen sind, wurden von jeder Gallerte mindestens zwei Stücke ausgestant; wo in den Quellungsgraden größere Differenzen als 10 Proz. vom Mittelwert waren, entsprechend im Durchschnitt 0,015 g der gequollenen Gallerte, wurden die Versuche verworfen. Obwohl nun diese Versuche infolge der recht schwierigen Methodik zunächst keine absolut zahlenmäßig verwertbaren Resultate liefern können, ließen sich doch interessante Gesetzmäßigkeiten bei ihrer Quellung erkennen; darüber gibt Tabelle II Aufschluß.

Wir sehen zunächst, daß in diesen Versuchen Kohle in Mengen bis zu 0,3 g zu 1 g trockener Gelatine enthaltenden 20 Proz. Gallerte zugesetzt keinen merklichen Einfluß auf die Quellbarkeit der gemischten Gallerte hat; von da ab quillt 1 g Gemisch weniger als 1 g Gelatine.

²⁾ Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 27, 409.

³⁾ A. Weil, Pflüger's Archiv 179, 21, 1920.

Tabelle II.

Dauer der Quellung 14 Stunden.
Anfangsgehalt der Gallerte 20 Proz.

	Zusammensetzung der Gallerte	Quellungsgrad = i*)		
		Einzelwerte	Fehler Proz.	Mittelwert
1	1 g Gelatine			12,1
2	1 g Gelatine + 0,07 g Tierkohle	12,2 12,2	0	12,2
3	1 g Gelatine + 0,1 g Tierkohle	12,6 11,6 11,8 11,6	8	11,9
4	1 g Gelatine + 0,12 g Tierkohle	12,7 11,0	14	11,8
5	1 g Gelatine + 0,3 g Tierkohle	10,7 11,8	10	11,3
6	1 g Gelatine + 0,6 g Tierkohle	8,7 9,3	6	9,0
7	1 g Gelatine + 0,9 g Tierkohle	7,6 7,6	8	7,6
8	1 g Gelatine + 1,2 g Tierkohle	7,5 6,5	14	7,0

*) Der Quellungsgrad i (nach Katz, Kolloidchem. Beih. 9, 1, 1917) ist die von 1 g Trockengallerte aufgenommene Wassermenge in Grammen.

Dies wäre an sich selbstverständlich, da ja die Kohle sicher weniger Wasser aufnimmt als die Gelatine; geben wir uns nun Rechenschaft über die Verteilung des Wassers in diesen Mischungen, und zwar zunächst unter der Voraussetzung, daß 1 g Gelatine auch in den Mischgallerten 12,1 g Wasser bindet (vgl. Tabelle III).

Eine quantitative Bedeutung wollen wir diesen Werten nicht beilegen; dazu sind die Quellungsbedingungen der einzelnen Kohlegallerten zu wenig untersucht; eine Diskussion der Versuchs-

resultate ergibt folgendes: wir können kaum annehmen, daß 0,1 g Kohle und 1,2 g ungefähr die gleiche Wassermenge aufnehmen (vgl. f-Werte der obigen Tabelle), was nötig wäre, wenn Gelatine und Kohle unabhängig voneinander Wasser bänden; daraus würden sich dann die unwahrscheinlichen Quellungsgrade für die Kohle wie unter h ergeben; auch daß die Gelatine allein das ganze Quellungswasser aufnimmt, halten wir für wenig wahrscheinlich; wir können dann zu den unerklärlich ansteigenden Quellungsgraden der Gelatine wie unter g, die auch durch die sich aus der Versuchsanordnung ergebenden geringen Unterschiede im Wasseranfangsgehalt der Gallerten keine hinreichende Erklärung finden, wie aus der folgenden Tabelle IV hervorgeht; eine Behinderung der Quellung der Gelatine durch die Kohle, etwa durch Behinderung der Diffusion findet auch nicht statt, da ja die d-Werte in obigen Versuchen stets größer als die e-Werte sind. Da der Gelatinegehalt in allen zur Quellung gelangten Gallerstücken gleich groß war, kommen Konzentrationsunterschiede und dadurch etwa bedingte Unterschiede in der Geschwindigkeit der Quellung nicht in Frage. Es liegt daher einstweilen wohl der Schluß am nächsten, daß Kohle und Gelatine Komplexe von eigenem Quellungsvermögen bilden, das je nach dem Mengenverhältnis beider Bestandteile verschieden ist. Der obige in Tabelle III gegebene Versuchsverlauf wurde in noch zwei Kontrollversuchen bestätigt. In zwei anderen Versuchen quollen die Tierkohlegallerten weniger als ihrem Gelatinegehalt entsprach; einer dieser Versuche sei hier angeführt; er wurde ursprünglich ange stellt, um einen Einblick in die Quellungs geschwindigkeit reiner Gelatine- und Tierkohle- gelatinegallerten zu bekommen (vgl. Tabelle IV,

Tabelle III*).

	Zusammensetzung der Gallerte	1 g Gallerte enthält		1 g Gallerte (trock.) nimmt g Wasser auf	Davon entfällt auf		Daraus berechn. sich	
	a)	Gelatine g b)	Tierkohle g c)		die Gelatine e)	die Kohle f)	i Gelatine g)	i Kohle h)
1	1 g Gelatine	1	—	12,1	12,1	—	12,1	—
2	1 „ Gel. + 0,07 g Kohle	0,934	0,066	12,1	11,3	0,8	13,0	12,1
3	1 „ „ + 0,1 „ „	0,901	0,099	11,9	10,9	1,0	13,2	10,1
4	1 „ „ + 0,12 „ „	0,893	0,107	11,8	10,8	1,0	13,2	9,3
5	1 „ „ + 0,3 „ „	0,769	0,231	11,3	9,3	2,0	14,4	8,4
6	1 „ „ + 0,6 „ „	0,625	0,375	9,0	7,6	1,4	14,4	3,7
7	1 „ „ + 0,9 „ „	0,526	0,474	7,6	6,4	1,2	14,4	2,5
8	1 „ „ + 1,2 „ „	0,455	0,545	7,0	5,5	1,5	15,3	2,8

*) i Gelatine gilt unter der Voraussetzung, daß das ganze Wasser von der Gelatine aufgenommen wird ohne Berücksichtigung der Anwesenheit der Kohle, also $\frac{d}{b}$; i Kohle würde bei einer additiven Wasserbindung gelten; es wird berechnet aus c; e und f sind unter der Annahme berechnet, daß die Gelatine in den Gallerten den Quellungsgrad 12,1 hat.

Figur 1 und 2). Wir wählten konzentriertere und dickere Gallertscheiben um einen langsameren Anstieg der Quellung und eine größere Intensität derselben zu erzielen.

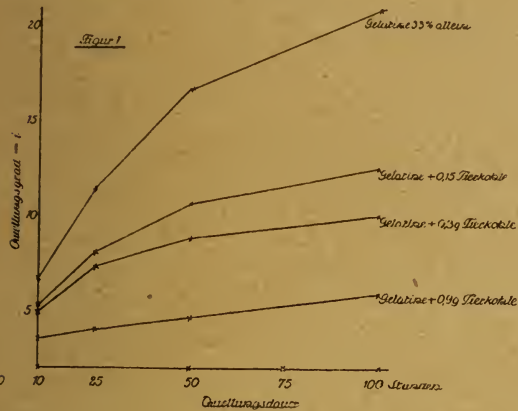


Fig. 1

Tabelle IV.

Anfangsgehalt der Gallerte 33 Proz.

	Zusammensetzung der Gallerte	Dauer der Quellg. Std.	i			e*)
			Einzelwerte	Fehler Proz.	Mittelwert	
1	2,002 g Gelatine	10	6,9			
2		10	6,5	6	6,7	
3		25	11,4			
4		25	11,3	1	11,4	
5		50	16,8			
6		50	16,9	2	16,7	
7		100	20,8	—	20,8	
8	2,012 g Gelatine + 0,2998 g Tierkohle	10	5,0	12	5,3	5,2
9		10	5,6			
10		25	8,6	12	8,1	8,8
11		25	7,6			
12		50	10,6	1	10,6	12,8
13	1,9994 g Gelatine + 0,6010 g Tierkohle	50	10,5			
14		100	12,5	—	12,5	16,0
15		10	4,6	14	4,9	4,2
16		10	5,3			
17		25	7,4	3	7,3	7,2
18	1,9990 g Gelatine + 1,8008 g Tierkohle	25	7,2			
19		50	8,6	4	8,8	10,4
20		50	9,0			
21		100	10,0	—	10,0	13,0
22		10	4,0	30	3,5	3,5
23		10	3,0			
24		25	3,8	10	4,0	6,0
25		25	4,2			
26		50	4,0	16	4,4	8,8
27		50	4,8			
28		100	5,9	—	5,9	10,9

*) Vgl. Tabelle III.

In diesen Versuchen war die Gallerte stets weniger gequollen, als ihrem Gelatinegehalt entsprach; die Gallerten enthielten von Anfang an

weniger Wasser als in den früheren Versuchen (66 Proz. gegen 80 Proz.). Nun wissen wir aus Versuchen von Katz (loc. cit.) über den Zusammenhang von Dampfspannung und Quellungsgrad von Gallerten, daß die Festigkeit der Wasserbindung in allen Stadien der Quellung nicht gleich groß ist; die Hofmeister'schen merkwürdigen Befunde (loc. cit. S. 409) über den andersartigen Quellungsverlauf dünner und dicker Gallertplatten dürften vielleicht auch darin eine Erklärung finden können. Auch für unsere Versuche wollen wir diese Befunde zur Erklärung heranziehen und annehmen, daß der Quellungsgrad unserer Tierkohlegallerten als ein

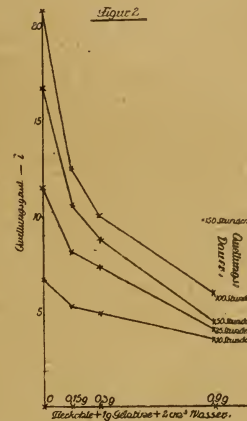


Fig. 2

Gleichgewicht im System Gelatine-Tierkohle-bundenes Wasser anzusehen ist. — Die Versuche an diesem Modell sollen nicht als abgeschlossen gelten; mit einer an der Hand unserer bisherigen Beobachtungen zu verfeinernden Methodik wird das System vielleicht noch Aufschlüsse über einige kolloidchemische Probleme, z. B. über Zusammenhang von Adsorption und Quellung geben; vor allem müßten physikalische Untersuchungen, etwa Elastizitätsmessungen Aufklärung über die Art der gegenseitigen Beeinflussung liefern.

Nach den so an diesem einfachen Modell gewonnenen orientierenden Erfahrungen gingen wir daran, Beobachtungen, die der eine von uns⁴⁾ beim Studium der Quellung von Gehirnen gemacht hatte, an Lipoid-Gelatine-Gallerten nachzuprüfen. Wir arbeiteten mit dialysierten Petroläther- und Benzol-Extrakten aus vakuumgetrockneten Rindergehirnen. Die Versuchsanordnung war wie oben für die Kohlegallerten beschrieben mit der Abänderung, daß die Lipoide nicht abge-

⁴⁾ A. Weil, loc. cit.

wogen, sondern in 20prozentigen Emulsionen abpipetiert wurden, um dann mit der Gelatine unter Zusatz von soviel Wasser, daß die Gesamtmenge der Gallerte 5 g ausmachte, zu einer homogenen Gallerte emulgiert und erstarren gelassen zu werden. Daß es uns gelungen ist, so homogene Gallerten zu erzeugen, beweisen auch hier die übereinstimmenden Kontrollen. — Auch bei diesen Lipoidgemischen zeigten sich nun ähnliche Erscheinungen wie bei den Kohleversuchen (vgl. Tabellen V, VI, VII).

Diese Versuche sind infolge der großen Hydrophilie der Lipoiden z. T. wesentlich ungenauer als die der Kohlegelatinegallerten. Zur Trockengehaltsbestimmung wurden auch hier aus den gequollenen ursprünglich gleich großen Scheibchen einzelne Stücke genommen. Berechnen wir hier die Verteilung des Wassers auf Gelatine und Lipoiden, so erhalten wir wieder unter der Voraussetzung (vgl. Tabelle III), daß 1 g Gelatine auch in jedem Gemisch 12,1 g Wasser bindet, ähnliche Werte wie bei der Kohle. In unseren Versuchen quillt die Lipoidgallerte mehr als ihrem Gelatinegehalt entspricht. Die Werte e in Tabelle V, VI und VII geben darüber Aufschluß; auch hier ist also die Wasserbindung keineswegs additiv. Bemerkenswert ist die ungemein schnelle Veränderlichkeit des hydrophilen Verhaltens trocken aufbewahrter Lipoiden; aus obiger Tabelle geht hervor, daß acht Tage alte Benzolextrakte mit der Gelatine Verbindungen von wesentlich anderer Quellbarkeit bilden als frische. Auch das verschiedene Verhalten von Petroläther- und Benzolextrakt, auf das Weil (loc. cit.) bereits hingewiesen hat, ist zu beachten; es deutet darauf hin, daß durch die verschiedenen Extraktionsmittel physikalisch und chemisch verschiedene Substanzgruppen isoliert werden.

Tabelle V.

Dauer der Quellung 14 Stunden. Die verwendeten Lipoiden sind Benzolextrakte von Rindergehirn, am Tage der Beendigung der Dialyse verwendet. — Anfangskonzentration der Gallerte 20 Proz. Gelatine.

	Zusammensetzung der Gallerte	i			e*)	f*)
		Einzelwerte	Fehler Proz.	Mittelwert		
1	1 g Gelatine			12,1		
2	1 g Gelatine + 0,1 g Lipoiden	10,4 9,9	5	10,1	10,9	—
3	1 g Gelatine + 0,15 g Lipoiden	9,2 10,5	13	9,8	9,3	0,5
4	1 g Gelatine + 0,3 g Lipoiden	7,6 9,1	18	8,4	5,5	2,9

*) Betreffs e und f vgl. die Legende von Tabelle III.

Tabelle VI.

Dauer der Quellung 14 Stunden. Die verwendeten Lipoiden sind 8 Tage alte Benzolextrakte von Rindergehirn. — Anfangskonzentration der Gallerte 20 Proz. Gelatine.

	Zusammensetzung der Gallerte	i			e*)	f*)
		Einzelwerte	Fehler Proz.	Mittelwert		
1	1 g Gelatine			12,1		
2	1 g Gelatine + 0,3 g Lipoiden	10,3 10,4	1	10,4	13,5	1,1
3	1 g Gelatine + 0,9 g Lipoiden	7,9 7,8	1	7,9	15,0	6,4
4	1 g Gelatine + 1,5 g Lipoiden	5,8 6,3	8	6,1	15,2	4,8

*) Betreffs e und f vgl. die Legende von Tabelle III.

Tabelle VII.

Dauer der Quellung 14 Stunden. Die verwendeten Lipoiden sind Petroläther-Extrakte von Rindergehirn. Anfangskonzentration der Gallerte 20 Proz. Gelatine.

	Zusammensetzung der Gallerte	i			e*)	f*)
		Einzelwerte	Fehler Proz.	Mittelwert		
1	1 g Gelatine			12,1		
2	1 g Gelatine + 0,9 g Lipoiden	6,8 6,8	—	6,8	6,4	0,4
3	1 g Gelatine + 1,5 g Lipoiden	6,8 6,8	—	6,8	4,8	2,0

*) Betreffs e und f vgl. die Legende von Tabelle III.

Die Benzolextraktlipoiden und Petrolätherextraktlipoiden des Gehirns bilden also mit der Gelatine der verwendeten Schichtdicke wie die Kohle Verbindungen von veränderter, hier größerer Quellbarkeit als die Gelatine allein.

André Mayer und E. F. Terroine⁵⁾ haben kolloide Komplexe von elektropositivem Albumin und Lezithin beschrieben; H. Handovsky und Wagner⁶⁾ haben Verbindungen von Globulin mit Lezithin und Serumlipoiden wahrscheinlich gemacht, bei deren Stabilität die Salze eine besondere Rolle spielen; H. Luers⁷⁾ weist auf Verbindungen der Lipoiden des Malzes mit Kohlehydraten hin. Mit Kohlehydrat-Lipoidkomplexen in Pflanzen haben sich Winterstein⁸⁾ und seine Schüler viel beschäftigt.

⁵⁾ André Mayer und E. F. Terroine, *Compt. rend. soc. biol.* 62, 398 (1907).

⁶⁾ H. Handovsky u. Wagner, *Biochem. Zeitschrift* 31, 43 (1912).

⁷⁾ H. Luers, Beiträge zur Kenntnis der Lipoiden des Malzes (Diss., München 1914).

⁸⁾ Winterstein, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* 54, 288 (1907).

Bang spricht in seiner Chemie und Biochemie der Lipoide von Adsorptionsverbindungen von Lezithin und Eiweiß, Kohlehydraten, Alkaloiden und dergl. Weil (loc. cit.) kam auf Grund seiner Arbeit über die Quellung der Hirnbestandteile zur Annahme von Lipoideiweißkomplexen im Gehirn.

Tabelle VIII.

Weiße Gehirn- substanz nach Extraktion mit	Gehalt an		i	i berechn. auf 1 g „Eiweiß“
	„Eiweiß“ Proz.	Extrakt. Proz.		
Nicht extrahiert	32	68	1,94	6,06
Wasser . . .	34	66	2,00	5,8
Azeton . . .	56,5	43,5	1,94	3,43
Petroläther . .	73	27	1,09	1,49
Benzol . . .	91,4	8,6	1,88	2,06
Alkohol . . .	100	0	1,64	1,64

Wenn man in dieser Arbeit Weil's die Quellungsgrade der Produkte der einzelnen Extraktionen unter der Annahme berechnet, daß nur der nicht extrahierbare Rest (als Eiweißkörper angenommen) stets gleichmäßig quillt, wie wir es oben in Tabelle III und VIII für Kohle- und Lipoid-Gelatinegallerten taten, be-

stätigt sich so die in Weil's Arbeit gemachte Annahme, daß die durch Benzol extrahierbaren Substanzen des Gehirns in der weißen Gehirns substanz quellungshemmend wirken (vgl. Tabelle VIII, die Daten sind der Arbeit Weil's entnommen).

Die hier nachgewiesenen Komplexe mit besonderen Eigenschaften, ebenso wie die von andern Autoren gefundenen oben besprochenen tragen den Charakter von Adsorptionsverbindungen, hervorgerufen durch das Gleichgewicht aller Bestandteile, hier z. B. Gelatine, Zusatz, Wasser gebunden an Gelatine, Wasser gebunden an den Zusatz. Als statisches Hauptkriterium wollen wir ansehen, daß es nicht Anfangs- und Endprodukte bei der Reaktion der einzelnen Substanzen gibt, sondern kontinuierliche Uebergänge, Zwischenprodukte, von denen jedes vom andern durch geringste Konzentrationsunterschiede verschieden ist und dabei an sich oft beträchtlich andere Eigenschaften aufweist. Dies ist speziell für das Verständnis der Adsorptionsvorgänge in komplizierten biologischen Systemen von Wichtigkeit, worüber der eine von uns (H.) an anderer Stelle berichten wird.

Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten.

Vorläufige Mitteilung.

Von F. Kirchhof (Wimpassing, Oesterreich). (Eingegangen am 1. Sept. 1920.)

Daß Kautschuk durch Schwefelsäure angegriffen wird, ist eine lange bekannte Tatsache.

So stellte schon Wright¹⁾ fest, daß Hartgummi bei der Einwirkung von Ozon sich unter Bildung von Schwefelsäure verändert. Hier ist die Wirkung der letzteren allerdings nicht als die alleinige Ursache der Veränderung anzusehen. In neuerer Zeit fand Bing²⁾, daß dem Brüchigwerden von vulkanisiertem Kautschuk stets die Bildung von Schwefelsäure vorausgeht. Vorher treten an den Vulkanisaten Veränderungen auf, welche mit dem Leimigwerden von Rohgummi vergleichbar sind³⁾. Die Menge der hierbei gebildeten Schwefelsäure kann ungefähr als Maß für den Grad des Klebrig- bzw. Brüchigwerdens herangezogen werden. Bei 100 stündiger Oxydation bei 100° waren ca.

10 Proz. des Vulkanisations-Schwefels in Schwefelsäure übergegangen⁴⁾. Für die Bildung der Schwefelsäure in vulkanisiertem Kautschuk ist außer dem Sauerstoff noch die Einwirkung des Lichts bes. der ultravioletten Strahlen von Wichtigkeit, wie die Untersuchungen von V. Henri zeigten⁵⁾.

Drängte sich beim vulkanisierten Kautschuk eine Vermutung oder der Effekt der Einwirkung der Schwefelsäure fast von selbst auf, so schien es naheliegend, daß man ihre Wirkung auch beim Rohgummi studiert hätte. Aber in der Literatur findet man bis in die jüngste Zeit nur allgemeine und ungenaue Angaben hierüber. So schreibt Weber⁶⁾ in seinem bekannten Buch: „The concentrated acid acts very energetically upon india rubber, charring and oxidising it.

¹⁾ Poggendorf's Ann. 146, 626 (1872).

²⁾ Koll.-Zeitschr. 4, 232 (1909).

³⁾ F. Kirchhof, Ueber die Oxydation von Kautschuk, Koll.-Zeitschr. 13, 51 (1913).

⁴⁾ Ebenda, 13, 54 (1913).

⁵⁾ Le Caoutchouc et la Guttapercha 79 (1910).

⁶⁾ C. O. Weber, The chemistry of India Rubber (London 1906), 39.

Nothing definite is, however, known respecting the ultimate products of this destructive action. The action of dilute sulphuric acid has never been investigated."

Erst C. Harries⁷⁾ machte 1910 genauere Angaben über das Reaktionsprodukt von Rohkautschuk und konzentrierter Schwefelsäure. Die betreffende Stelle aus seinem jüngst erschienenen Buch sei hier wörtlich zitiert⁸⁾. „Ich schüttelte (hierzu) eine benzolische Kautschuklösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Hierbei habe ich beobachtet, daß der gesamte, in dem Benzol enthaltene Kautschuk unlöslich wird und sich ausscheidet, aber das Produkt hat ganz andere Natur als die Form „b“ (unlösliche Form, z. B. alter Parakautschuk. Anm. d. Verf.) ist nunmehr fest und bröcklig amorph geworden und hat nach den Untersuchungen mit Kautschuk nichts mehr zu tun. Man kann es nicht aschefrei erhalten, weil man die Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser und Soda entfernen muß, und so erhält man keine untereinander stimmenden Analysenzahlen. Ich glaube aber trotzdem, daß er die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ wie der Kautschuk, wahrscheinlich aber noch höhere Molekulargröße besitzt.“

Die Idee, welche Harries bei diesen Versuchen leitete, war die, den Kautschuk noch höher zu polymerisieren und hierdurch möglicherweise in Guttapercha überzuführen. Dies gelang auf diesem Wege nicht. Da Harries von der Fortsetzung obiger Versuche durch Arbeiten auf anderen Gebieten vermutlich abgehalten wurde, so unternahm es Verfasser, hier einige Schritte weiterzugehen.

In vorliegenden sollen hauptsächlich qualitative Ergebnisse mitgeteilt werden, während die Analyse und eventuelle Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte in einer späteren Arbeit bekannt gegeben werden soll. Die vorliegenden Untersuchungen waren der Hauptsache nach im Dezember 1919 abgeschlossen.

1. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Rohgummi:

a) in fester Form.

Rohgummistückchen wurden in einem Kolben mit konzentrierter H_2SO_4 übergossen und mehrere Tage stehen gelassen. Bereits nach einigen Stunden waren sie dunkel, hart und brüchig ge-

worden. Nach einigen Tagen wurden sie wieder weich, waren stark gequollen und fast schwarz geworden. Beim Liegen in Wasser wurden sie wieder hart und spröde. Die im Kolben befindliche Luft roch stark nach Schwefeldioxyd. Eine weitere Untersuchung dieser stark veränderten Kautschukstückchen, die im Laufe von Wochen in eine schwarzbraune Lösung übergingen, wurde nicht vorgenommen. (Diese Beobachtungen entsprechen ungefähr den Angaben C. O. Webers.)

b) auf Rohgummi- und Guttaperchalösungen.

Benzolische Lösungen von Rohgummi (Plantagen Crêpe und smoked sheets) wurden mit konzentrierter H_2SO_4 ($d=1,84$) mehrere Stunden in Berührung gelassen. Es trat Koagulation der Lösungen ein. Die Koagulate wurden in kaltes dest. Wasser gegossen, wobei sich starker SO_2 -Geruch bemerkbar machte. Die anfangs stark gequollenen, gelblichweißen Massen nehmen beim wiederholten Waschen und Auskochen mit Wasser Struktur und Aussehen von gemahlenem weißen Faktis an. Sie halten das Viehhundertfache ihres eigenen Gewichtes an Wasser und ursprünglichem Lösungsmittel (C_6H_6) fest, welches letzteres erst durch andauerndes Kochen verschwindet. Durch Zusatz von Ammoniak wurden die letzten Reste von H_2SO_4 neutralisiert und die Massen bis zum Verschwinden der SO_4 -Ionen gepreßt und gewaschen, was sehr lange dauert. Durch Trocknen bei $100^\circ C$ gehen die stark voluminösen Massen in ein gelblichweißes, bröckliges Produkt über, das sich leicht zu einem feinen, homogen aussehenden Pulver zerreiben läßt. Mit Rohgummi ist demnach jede äußere Ähnlichkeit verschwunden. Die Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln ist also keine so weitgehende (verkohlende) wie ohne solche, indem letztere gewissermaßen als Verdünnungsmittel der konzentrierten Säure zu wirken scheinen⁹⁾. Trotz der pulverförmigen Beschaffenheit besitzen diese Reaktionsprodukte noch bedeutende Quellbarkeit in Kautschuk-Quellungsmitteln, besonders in Schwefelkohlenstoff und in Toluol beim Erwärmen. Ein kleiner Teil der Substanz geht hierbei mit gelber Farbe in Lösung und wird durch Azeton und andere Kautschukfällungs-

⁷⁾ Vortrag geh. im Oest. Ing.- und Archit.-Ver. Wien 1910.

⁸⁾ Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten (Berlin 1919), 6.

⁹⁾ Der Effekt scheint indessen eher auf einer Schutzwirkung der stark solvatisierten Kolloidteilchen durch das Lösungsmittel zu beruhen, da er stark von der Quellungs-fähigkeit des letzteren abhängt. S. Nachtrag.

mittel als weißes, flockiges Pulver wieder ausgefällt. In Essigsäureanhydrid quillt das ursprüngliche Produkt nur mäßig. Beim Erhitzen über 180° schwärzt sich das Pulver unter teilweisem Schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung unter Ausstoßen weißen Rauches ein, der nach pyrogenen Zersetzungsprodukten von Kautschukharzen riecht. Die geschmolzenen Teile haben harzartigen Charakter und sind in Benzol und anderen Harzlösungsmitteln viel leichter löslich als das ungeschmolzene Pulver (Analogie zu echten Harzen). Aus diesen Lösungen fällt Azeton nur mehr sehr geringe Mengen aus (milchige Trübung).

Die Reaktionsprodukte wurden auf Aschen- und Schwefelgehalt geprüft. Sie wiesen im Durchschnitt 0,5 Proz. Asche (zum größten Teil Fe_2O_3) und ca. 3 Proz. Schwefel auf. Beim Kochen mit alkohol. Kalilauge geht ein kleiner Teil mit gelber Farbe in Lösung, wird durch Säuren ausgefällt und geht beim Schütteln mit Äther in diesen über, zeigt also das Verhalten einer Säure. Die alkoholisch-wässrige, saure Lösung gibt mit Baryumchlorid eine Fällung, die z. T. aus BaSO_4 , z. T. aus einem Baryumsalz einer organischen Verbindung zu bestehen scheint. Bei der Behandlung mit alkoholischem KOH scheinen vor allem jene Teile in Lösung zu gehen, welche den vorhandenen Schwefel in Form saurer Gruppen enthalten¹⁰⁾.

Ganz ähnlich wie die Reaktionsprodukte von konzentrierter H_2SO_4 mit Rohgummi sind diejenigen mit Guttapercha. Die verwendete Guttapercha wurde vorher durch erschöpfende Azetonextraktion vom „Harz“ befreit und die „Gutta“ in Benzol gelöst. Das Reaktionsprodukt ist ein leichtes, rötlichweißes Pulver, das größtenteils in Chloroform löslich ist und sich im übrigen ähnlich wie die Kautschukreaktionsprodukte verhält.

c) Einwirkung auf Lösungen von synthetischem Kautschuk.

Hochkonzentrierte Benzollösungen von synthetischem Dimethyl-Kautschuk Marke „H“ der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Elberfeld, wurden mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt und 1 Stunde stehen gelassen. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere das Lösungsmittel (C_6H_6), die untere das Reaktionsprodukt und Säure enthielt. Durch Einfließenlassen in Wasser scheidet sich ersteres in Form von Klumpen und Fäden ab,

welche sich ähnlich wie Guttapercha verhalten. Durch wiederholtes Durchkneten mit Wasser wurde die Hauptmenge der Schwefelsäure entfernt und die plastische Masse im Exsikkator getrocknet, wobei sie hart und brüchig wurde. Beim Kochen mit Wasser wird sie wieder weich, aber nach dem Verschwinden der letzten Benzolanteile wieder hart und spröde. Die Farbe ist grünlichweiß, durch Behandeln mit Ammoniak oder Alkali wird sie gelblichweiß¹¹⁾. Die getrocknete Masse läßt sich fein pulverisieren. Sie schmilzt bereits im Trockenschrank bei 100° zu einer hellbraunen, harzartigen Substanz, die nach dem Erkalten wieder leicht pulverisierbar und ebenso wie die entsprechenden Produkte von Rohgummi in Solventien leichter löslich ist als das ungeschmolzene Produkt.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Reaktionsprodukt größtenteils in Lösung, um beim Erkalten wieder auszufallen. Es ist demnach leichter löslich als dasjenige von Naturkautschuk. Bei Zugabe eines Tropfens konzentrierter H_2SO_4 zur Essigsäureanhydridlösung tritt Rotbraunfärbung auf¹²⁾.

Das umgeschmolzene Reaktionsprodukt ist z. T. auch in alkoholischer Kalilauge mit gelb-brauner Farbe löslich. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus, welcher mit Äther aufgenommen werden kann. Diese Anteile haben demnach den Charakter einer Säure und erinnern auch in ihrem sonstigen Verhalten an die alkalilöslichen Oxydationsprodukte von vulkanisiertem Kautschuk¹³⁾.

d) Gleichzeitige Einwirkung von Phenol und konzentrierter H_2SO_4 auf synthetischen Kautschuk.

Auf eine Lösung von „H“-Kautschuk in C_6H_6 wurde eine konzentrierte Lösung von Phenol und konzentrierter H_2SO_4 wirken gelassen. Es trat Erwärmung ein und die Lösung färbte sich violettbraun (Phenolsulfosäuren) und koagulierte. Beim Auskochen mit Wasser wird die anfänglich plastische Masse porös und hart und läßt sich leicht zu einem weißen Pulver mit violettem Stich zerreiben. Beim Erhitzen tritt

¹¹⁾ Jedenfalls infolge von Veränderungen, welche Verunreinigungen des Produktes durch das Alkali erführen.

¹²⁾ Die Liebermann'sche Reaktion von oxydiertem, azetonlöslichen synthetischen Kautschuk ist ganz ähnlich. Desgleichen die Hesse-Salkowsky'sche: Oxydationsprodukt: CHCl_3 -Schicht kirschrot, H_2SO_4 dunkelrot; Reaktionsprodukt: CHCl_3 -Schicht weinrot, H_2SO_4 dunkelrot.

¹³⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 13, 60 (1913).

Schmelzen unter Schwarzfärbung ein, bei höherer Temperatur zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung von Phenoldämpfen. Dieser Umstand spricht für die Existenz esterartiger Verbindungen zwischen dem durch die Einwirkung der konzentrierten H_2SO_4 gebildeten Reaktionsprodukt und Phenol, ähnlich wie sie in den Weber'schen Verbindungen vorliegen¹⁴⁾.

Die Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und konzentrierter H_2SO_4 auf Rohgummilösungen ergab ein ähnliches Produkt.

e) Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 auf vulkanisierten Kautschuk.

Vulkanisierter Kautschuk (reine Kautschuk-Schwefelmischung) wurde fein gemahlen, in C_6H_6 quellen gelassen und hierauf der Wirkung von konzentrierter H_2SO_4 ausgesetzt. Es bildete sich eine gelblichweiße, krümelige Masse, ähnlich wie bei Rohgummi, welche nach dem Waschen und Trocknen ein gelblichbraunes Pulver darstellt. Die feuchte Substanz färbt sich an der Luft bes. in der Wärme braun und riecht dann stark nach oxydiertem Kautschuk.

II. Behandlung der Reaktionsprodukte zwecks einer eventuellen Regenerierung des Ausgangsmaterials.

a) Behandlung mit alkoholischer Kalilauge.

Das Reaktionsprodukt von synthetischem Kautschuk mit konzentrierter H_2SO_4 wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Hauptmenge der H_2SO_4 ausgekocht, hierauf mehrere Stunden mit alkoholischer KOH auf dem siedenden Wasserbad in Berührung gelassen. Es ging ein Teil des Produktes in Lösung, während die Hauptmenge als gelblichbraunes Pulver zurückblieb, welches anscheinend mit dem unveränderten Reaktionsprodukt identisch war¹⁵⁾.

b) Behandlung mit Anilin.

Das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt von Rohgummi wurde noch feucht in einem Kolben mit Anilin übergossen und im Autoklaven durch 6 Stunden auf 180° erhitzt. Es resultierte eine dunkelbraune, gequollene Masse, welche beim Auskochen mit Wasser all-

mählich ihre plastische Form verlor und in ein gelbbraunes, zerreibliches Pulver überging. Eine Regeneration der Ausgangssubstanz bzw. Bildung eines dieser ähnlichen Produktes scheint also nicht möglich zu sein. Dieser Mangel erscheint um so auffallender, als typische Additionsprodukte wie die Halogenide und Hydrohalogenide des Kautschuks bei gleicher Behandlung mehr oder minder kautschukähnliche Produkte zurückliefern.

III. Verhalten der Reaktionsprodukte zu Brom.

Das weiße Reaktionsprodukt von Rohgummi und konzentrierter H_2SO_4 wurde in CHCl_3 quellen gelassen und mit einer Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel (10 g in 100 ccm) einige Stunden in Berührung gebracht, hierauf mit CHCl_3 und Azeton gewaschen und bei 80° getrocknet. Es ergab sich ein hellockergelbes, fein zerreibliches Pulver, welches die Weber'sche Reaktion zeigte (loc. cit. Anm. 12). Die Analyse dieses Produktes ergab 50,8 Proz. gebundenes Brom (0,3708 g Substanz entsprechend 0,4425 g Ag Br). Dieser Bromgehalt entspricht ungefähr demjenigen eines Kautschukdibromids (54 Proz.). Er deutet darauf hin, daß der mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte Kautschuk eine chemische Veränderung erfahren hat, indem die Zahl der ungesättigten Bindungen auf die Hälfte gesunken erscheint¹⁶⁾.

Dieses Verhalten zu Brom steht im Einklang mit den übrigen chemischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte, speziell mit der Nichtregenerierbarkeit, eine Erscheinung, die nur bei den Oxydationsprodukten des Kautschuks angetroffen wird. Bedenken wir noch, daß die Einwirkung unter Reduktion eines Teiles der H_2SO_4 zu SO_2 vor sich geht, ferner die Tatsache, daß vulkanisierter Kautschuk viel schneller oxydiert als Rohgummi, so werden wir die Wirkung der konzentrierten H_2SO_4 dahin zu charakterisieren haben, daß sie eine energische Oxydationswirkung auf Rohgummi ausübt, ebenso wie sie als die Hauptursache der raschen Oxydation von feinzerteilten Vulkanisaten an der Luft anzusehen ist (Autoxykatalyse). Die weißen amorphen Reaktionsprodukte von Rohgummi und synthetischem Kautschuk mit konzentrierter H_2SO_4 sind also allem Anschein nach nicht nur als physika-

¹⁴⁾ The Chemistry usw., S. 33 ff. Freies Phenol oder Sulfosäuren waren natürlich vorher nicht mehr nachweisbar.

¹⁵⁾ Der größte Teil des alkalilöslichen Anteils entstammt dem Ausgangsprodukt, welches einen größeren Prozentsatz azetonlösliches Oxydationsprodukt enthält.

¹⁶⁾ Der Verbindung kommt mutmaßlich die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$ zu, der ein Br-Gehalt von 51 Proz. entspricht.

lische Umwandlungsformen (Harries), sondern z. T. wenigstens als typische Oxydationsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe anzusehen.

Nachtrag.

Die mittlerweile fortgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte außerordentlich von folgenden Faktoren abhängig erscheint: 1. Art des Quellungsmittels, 2. Menge und vor allem Dauer der Einwirkung der Konz. H_2SO_4 , 3. Art des Kautschuks und Konzentration desselben in der Lösung.

So ergab, um nur ein Beispiel anzuführen, eine fünfprozentige Quellung eines afrikanischen Kautschuks (Ubanghi) in Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von 5 ccm konz. H_2SO_4 durch ca. 15 Minuten ein vollkommen rohgummiartiges Produkt, welches nur schwieriger und unvollständiger in C_6H_6 bzw. CS_2 löslich war als das Ausgangsmaterial, während eine gleich-

artige benzolische Lösung bei sonst gleicher Behandlungsweise und Dauer der Einwirkung ein amorphes, grünlich-weißes Produkt lieferte.

Der chemischen Umwandlung scheint demnach eine physikalische Veränderung des Kautschukkolloids voranzugehen, was auch durch die Aenderung der Viskosität der Lösungen nach Zugabe der H_2SO_4 angezeigt wird. Außerdem scheint für die Geschwindigkeit der Umwandlung die Quellungsfähigkeit des Lösungsmittels maßgeblich zu sein.

Während die Viskosität der C_6H_6 -Lösungen von der eintretenden Koagulation sehr rasch zurückgeht, ist bei der CS_2 -Lösung im Gegenteil sofort eine auffallende Erhöhung der ersteren zu beobachten und erst nach längerer Dauer der Einwirkung (1—2 St.) tritt allmählich eine Abnahme derselben ein. Die bei dieser längeren Einwirkdauer erhaltenen Produkte (aus der CS_2 -Lösung) sind ebenfalls bröcklig amorph und gleichen den oben beschriebenen.

Die Untersuchungen sollen auch in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Ueber eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern.

Von Erich Knaffl-Lenz.

(Eingegangen am 13. Sept. 1920.)

(Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Wien.)

Im folgenden sei eine Methode angegeben, die es ermöglicht, ohne besondere Apparatur rasch Kollodiumfilter für Ultrafiltrationen herzustellen. Da sich die Durchlässigkeit der Filter leicht variieren läßt, dürften sie für die meisten Fälle gute Dienste leisten¹⁾:

Erforderlich ist hierzu eine gewöhnliche geradwandige Porzellannutsche und eine ebensolche Kristallisierschale von genau dem gleichen Durchmesser. Durch Ausgießen der Kristallisierschale mit Kollodium und vorsichtigem Drehen der Schale während des Ausgießens sorgt man, daß das Kollodium die Wände gleichmäßig benetzt und füllt nach Verdampfen des Aethers die Schale mit Wasser, welches im Verlaufe von zehn Minuten 2—3 mal gewechselt wird. Das Kollodiumhäutchen, welches einen genauen Abguß der Schale darstellt, läßt sich nach Ablösen der Ränder leicht vom Glase entfernen, besonders dann, wenn man zwischen Membran und Glaswand langsam Wasser einfließen läßt. Nun wird der Kollodiumsack in die feuchte, mit einem

gut passenden feuchten, nicht zu dünnen Filterpapier armierte Nutsche so eingesetzt, daß er zentrisch sitzt und möglichst faltenfrei anliegt. Dies gelingt leicht, wenn der Kollodiumsack während des Einsetzens teilweise mit Wasser gefüllt ist. Unter leichtem Ansaugen wird die Membran mit den Fingern an die Wände gepreßt. Falls die Kollodiumhaut nicht zu dick war und gut eingesetzt wurde, erhält man eine vollständige Abdichtung, so daß das durch die Pumpe erzielbare Vakuum voll zur Geltung kommen kann.

Die Durchlässigkeit der Filter für Kolloide läßt sich sowohl durch die Dicke der Filter als auch durch den Quellungsgrad des Kollodiums variieren. Die Kollodiumlösung soll höchstens dreiprozentig sein, da konzentriertere Lösungen zu langsam fließen und ungleiche Dicke der Membran verursachen. Dickere Membranen stellt man zweckmäßig her durch zweimaliges Ausgießen der Schale mit 2—3 Proz. Kollodiumlösungen. Für die Permeabilität ist der Wassergehalt des Kollodiums von wesentlicher Bedeutung. Läßt man das Wasser auf das Kollodium einwirken, nachdem der größte Teil des Aethers verdampft

¹⁾ Die von Wo. Ostwald (Koll.-Zeitschr. 22, 143, 1918) angegebene Methode wurde mir erst bei der Korrektur bekannt.

ist, so nimmt dasselbe viel mehr Wasser auf, als wenn man den Aether vollständig und den Alkohol teilweise verdampfen läßt. Die wasserreichen Membranen erscheinen opaleszenter und sind wesentlich durchlässiger. Die Filter müssen unter Wasser aufbewahrt werden, da sie sonst durch Schrumpfung rasch unbrauchbar werden.

Mit derart hergestellten Ultrafiltern von 7 cm Durchmesser konnten im Laufe einer Stunde 600—700 ccm eines Goldsols abgenutscht werden. Die dünnen und wasserreichen Filter ließen einen Teil des Goldsols durch, während die dickeren und wasserärmeren das Gold vollständig zurückhielten. Ein geringer Zusatz von Serumeiweiß,

welches zur Verhinderung der Goldfällung mit wenig Salz oder Salzsäure versetzt war²⁾, bewirkte auch bei dünnen wasserreichen Filtern ein vollständiges Zurückhalten des Goldsols auf dem Filter.

Handelt es sich um kleine zu filtrierende Mengen, so läßt sich zweckmäßig ein Goochtiiegel in analoger Weise adaptieren. Die Herstellung des Kollodiumsäckchens erfolgt in einem in Größe und Form identischen Porzellan- oder Metalltiiegel.

²⁾ E. Knaffl-Lenz, Beitrag zur Kenntnis der Goldsole, erscheint später in dieser Zeitschrift.

Der Kautschuk im Jahre 1919.

Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1919.

Von E. Fonrobert (Wiesbaden).

Bei der Durchsicht der seit Kriegsende bis zum Ende des Jahres 1919 erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete des Kautschuks macht sich noch wie in den vorhergehenden Jahren der Einfluß des Krieges sehr deutlich geltend. Neben einer sehr geringen Anzahl rein chemischer und konstitutionsaufklärender Arbeiten findet sich eine große Zahl von Veröffentlichungen, die die praktische Verwertbarkeit und die Untersuchung der mehr technischen Verfahren und Produkte zum Ziel hat, daneben auch eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten, die sich mit der Analyse des Kautschuks befassen, und die weitgehend auf die Kriegsverhältnisse und ihre Ersatzstoffe Rücksicht nehmen. Aus den einzelnen Zweigen des umfangreichen Gebietes mögen folgende Arbeiten Erwähnung finden.

A. Kautschukpflanzen und ihre Kultur.

Stafford Whitby¹⁾ unterzog sich der Mühe, eine gewaltige Anzahl Bäume von *Hevea brasiliensis* auf ihren Kautschukgehalt zu untersuchen. Neben anderem fand er, daß die Individualität des Baumes die größte Rolle spielt, und daß ein guter Baum mit einer hohen Ausbeute auch lange ein guter Baum bleibt. Dasselbe gilt auch umgekehrt. Die Ausbeute selbst bestimmte er zu 0—27 g Kautschuk am Tag. 4 g kommen am meisten vor; der Durchschnitt liegt bei 7,12 g. Als höchste Ausbeuten am Tage wurden einmal 41,45 und einmal 42,77 g gefunden. Alle Untersuchungen deuten darauf hin, daß eine Verbesserung der Kautschukausbeuten am meisten Erfolg durch eine zweckmäßige Auswahl der Samen hat. Die Samen eines bestimmten Baumes sind gar nicht so schwer zu sammeln, da sie sich meistens durch eine ganz individuelle Zeichnung von allen Samen der anderen Bäume unterscheiden.

Der Umfang der Bäume steht in einem gewissen Verhältnis zur Kautschukausbeute. Außer der Ausbeute bleiben auch andere Eigenschaften eines Baumes lange Zeit oder dauernd erhalten. Durch die auftretenden

starken Verschiedenheiten sind alle Versuche als zweifelhaft zu betrachten, die sich nur auf eine kleinere Anzahl von Bäumen stützen.

Die Notwendigkeit der steten Erneuerung der Kautschukplantagen betrachtet Gordon Stanley Reis²⁾. Er kommt bei der Bestimmung der „Rotation“, d. i. der Zeit, die zwischen dem Pflanzen eines Feldes mit Kautschukbäumen und dem Zeitpunkt liegt, zu dem ein Fällen und Neupflanzen der Bäume notwendig wird, da die alten Bäume keinen Ertrag mehr liefern, zu dem Resultat, daß dieser Zeitraum auf 30 Jahre festzusetzen ist.

Bobilioff hatte die Ansicht vertreten, daß die Blätter der Kautschukbäume keine Beziehungen zum Milchsafte und dessen Menge hätten. Dieser Anschauung wird widersprochen³⁾, unter anderem mit dem Argument, daß die Blätter so wichtige Faktoren im Leben eines Baumes sind, daß letzten Endes sie nicht ohne jede Beziehung zum Milchsafte sein können.

Von den verschiedenen Kautschuksorten steht in der Kultur der Parakautschuk weiterhin an erster Stelle. Lediglich die Not, wie z. B. der Schiffsraumangel, haben stellenweise die Kultur anderer Pflanzen begünstigt. So gibt Andrew H. King⁴⁾ Anleitung zur rationalen Kultur von Guayulekautschuk.

Wesentliche Anstrengungen sind in der Erforschung und Bekämpfung von Krankheiten und Schädlingen der Kautschukbäume gemacht worden. Neben Ameisen, die man am besten durch Ausräuchern vernichtet⁵⁾, sind es besonders die Black-stripe und Brownbast genannten, durch Pilze hervorgerufenen Krankheiten, die den Farmern viele Sorge bereiten. W. N. C. Bel-

¹⁾ Gordon Stanley Reis, *India Rubber Journ.* **57**, 14, 19 (1919); C. 1919, IV, 669.

²⁾ *India Rubber Journ.* **57**, 120 (1919); C. 1920, II, 134.

³⁾ Andrew H. King, *Chem. Metall. Eng.* **19**, 23 (1918); C. 1920, II, 132.

⁴⁾ *India Rubber Journ.* **58**, 695 (1919); C. 1920, I, 187.

⁵⁾ Stafford Whitby, *India Rubber Journ.* **58**, 895 (1919); C. 1920, II, 242.

grave⁹⁾ und T. Petch⁷⁾ lieferten Beiträge zur Geschichte und Bekämpfung dieser Krankheiten, von denen besonders die letztere immer noch nicht in ihrer Ursache erkannt worden ist⁸⁾.

B. Der Milchsaff.

Koagulation des Milchsaffes.

Der Einführung des Gebrauchs von Aräometern zur Bestimmung des Kautschukgehaltes im Milchsaff tritt O. de Vries¹⁵⁾ entgegen. Abgesehen davon, daß die verwendeten Apparate sich abnutzen, infolge der Temperaturunterschiede nicht genau arbeiten und leicht zerbrechlich sind, ist es überhaupt unmöglich, in allen Fällen aus der Dichte eines Milchsaffes den Kautschukgehalt zu errechnen. Das ist nur für spezielle Fälle möglich. Ein Aräometer kann aber nicht dreidimensional arbeiten. Der beste Weg, um den wirklichen Kautschukgehalt eines Milchsaffes zu ermitteln, ist stets die Probekoagulation.

Barrowcliff¹⁰⁾ verteidigt die Auffassung Whitby's, daß die natürliche Koagulation der Kautschukmilch auf der Wirkung eines Enzyms beruhe. Das soll auch bei der sogenannten „Säure“-Koagulation der Fall sein. Die Säure wirkt aktivierend auf das Enzym ein. Im übrigen hat, wie Barrowcliff¹¹⁾ weiter angibt, bereits im Jahre 1908 Spence auf dem Kautschukkongreß zu London festgestellt, „daß die freiwillige Koagulation der meisten Milchsäfte und die Säure, die sich allmählich in frischem Milchsaff beim Stehen bildet, weitgehend durch Enzyme hervorgerufen, bzw. gebildet werden, die in dem Milchsaff enthalten sind“.

Von den verschiedenen Koagulationsmitteln wurden im besonderen während der Berichtszeit untersucht:

1. Fluorwasserstoff. Die damit hergestellten Kautschuke beschreibt A. Dubosc¹²⁾.

2. Formaldehyd. Nach Yves Henry und Paul Ammann¹³⁾ ist dieses Produkt das beste Mittel zum Koagulieren des Milchsaffes von *Funtumia elastica* und auf alle Fälle der natürlichen Koagulation und der Verwendung von Pflanzensäften vorzuziehen.

3. Natürliche Koagulation. Nach M. Barrowcliff¹⁴⁾ gelangt man auch mit der natürlichen Koagulation zu einem vorzüglichen Resultat, wenn man wie folgt arbeitet: Man läßt den Milchsaff ohne einen Säurezusatz in möglichst vollgefüllten Behältern ruhig stehen, bis die Koagulation eine vollständige ist. Dann

⁹⁾ W. N. C. Belgrave, *India Rubber Journ.* 58, 740 (1919); C. 1920, II, 242.

⁷⁾ T. Petch, *India Rubber Journ.* 57, 25, 17 (1919); C. 1919, IV, 669.

⁸⁾ *India Rubber Journ.* 57, 120 (1919); C. 1920, I, 187.

¹⁵⁾ O. de Vries, *India Rubber Journ.* 58, 2, 17 (1919); C. 1919, IV, 671.

¹⁰⁾ Barrowcliff, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 37, 48 (1918); C. 1919, II, 854.

¹¹⁾ Barrowcliff, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 37, 262 (1918); C. 1919, IV, 574.

¹²⁾ A. Dubosc, *Caoutchouc et Guttapercha* 15, 9593 (1918); C. 1920, II, 135.

¹³⁾ Yves Henry und Paul Ammann, *Caoutchouc et Guttapercha* 16, 10003 (1919); C. 1920, II, 134.

¹⁴⁾ M. Barrowcliff, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 37, 95 (1919); C. 1920, II, 135.

erst, meistens nach drei Tagen, wird das Koagulat auf Crêpes verarbeitet. Man kann dem Milchsaff etwas Kalziumsalze zusetzen, wodurch die Koagulation beschleunigt wird. Es tritt keine Fäulnis auf, und der Kautschuk wird höchstens oberflächlich etwas dunkel.

O. de Vries¹⁵⁾ stellt speziell den Einfluß verschiedener chemischer Substanzen auf die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks bei der Zugabe zum Milchsaff fest. Natriumsulfit verbessert allgemein, Formaldehyd verschlechtert, allerdings ganz minimal, Soda steht in der Mitte zwischen den ersten beiden, Natriumbisulfit verursacht wieder eine geringe Verbesserung. Natriumhyposulfit hat kaum einen Einfluß, Natriumazetat wirkt wenig verbessernd und wässrige, schwellige Säure ist wie Essigsäure, erhöht die Dehnbarkeit und Viskosität und setzt die Elastizitätskurve herab, ohne die Vulkanisationsdauer zu ändern.

Bei der immer noch starken Verschiedenheit der Koagulation und Verarbeitung des Milchsaffes auf Rohkautschuk ist dieser ebenfalls häufig sehr abweichend. E. de Wildemann¹⁶⁾ gibt ganz allgemein Ratschläge zur Herstellung eines gleichförmigen Produktes und empfiehlt dabei, besonders darauf zu achten, daß der Milchsaff nicht zu sehr verdünnt wird, daß der Kautschuk unter den besten Bedingungen getrocknet und während zweier Wochen bei einer Temperatur von nicht über 55° geräuchert wird.

C. Rohkautschuk.

Physikalische Eigenschaften des Kautschuks.

Noch immer steht der Parawildkautschuk heute an erster Stelle. Neben E. de Wildemann¹⁷⁾ gibt auch H. P. Stevens¹⁸⁾ Winke für die Ueberwindung des gegen den Plantagenkautschuk gerichteten Widerstandes. Man soll dabei vor allen Dingen mehr Wert auf wirkliche Qualität als auf äußerliche Gefälligkeit legen und sich möglichst weitgehend auf bestimmte Methoden und Verfahren einigen, um auf diese Weise zu möglichst gleichartigen Produkten zu gelangen.

Sehr ausführliche Untersuchungen über den Milchsaff, den Rohkautschuk und dessen chemische und physikalische Eigenschaften liegen vom Niederländischen Staatlichen Kautschukprüfungsamt vor und sind von A. van Rossem¹⁹⁾ veröffentlicht worden.

Der Feuchtigkeitsgehalt von Rohkautschuk wurde von Stafford Whitby²⁰⁾ und O. de Vries²¹⁾ bestimmt. Er erwies sich als abhängig von der relativen Feuchtigkeit der Luft an dem Ort des Trocknens, von der Form des Kautschuks und von dem Gehalt an Seruntrockensubstanz. Letztere ist stark hygroskopisch.

¹⁵⁾ O. de Vries, *Caoutchouc et Guttapercha* 15, 9645 (1918); C. 1920, II, 134.

¹⁶⁾ E. de Wildemann, *Caoutchouc et Guttapercha* 16, 9826 (1919); C. 1919, IV, 414.

¹⁷⁾ E. de Wildemann, *Caoutchouc et Guttapercha* 16, 9826 (1919); C. 1919, IV, 414.

¹⁸⁾ H. P. Stevens, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 37, 237 (1918); C. 1919, IV, 459.

¹⁹⁾ A. van Rossem, *Kolloidchem. Beih.* 10, 1 (1918); C. 1919, II, 502.

²⁰⁾ Stafford Whitby, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 37, 278 (1918); C. 1919, II, 502.

²¹⁾ O. de Vries, *Caoutchouc et Guttapercha* 16, 9686 (1919); C. 1920, II, 133.

Ueber Kautschuklösungsmittel ist nur eine Bemerkung von J. Boutaric²²⁾ zu erwähnen, der angibt, daß Tetrachlorkohlenstoff in ökonomischer Hinsicht als Lösungsmittel nicht vorteilhaft zu benutzen ist. Mischungen von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff haben ihrer Unentzündlichkeit wegen Interesse.

Eine ganze Reihe von Arbeiten liegen von A. Dubosc^{23), 24), 25), 26), 27), 28), 29), 30), 31)} über das Aufquellungsvermögen des Kautschuks vor. Die Aufquellung des Kautschuks ist verbunden einmal mit einer Volumenzunahme, dann aber auch mit einer Vermehrung des Gewichts. Beide sind abhängig von der Art des Dispersionsmittels, von dem vorliegenden Kautschukmaterial, bzw. dem darin enthaltenen Rohkautschuk, dessen Gehalt an Eiweiß und Harzen, und schließlich bei Vulkanisaten von der Art und Menge der Zusätze, wie Faktis u. dgl.

Es wurden eine ganze Reihe von Kautschuklösungsmitteln verglichen. Die Resultate entsprachen den Erwartungen gemäß den Gesetzen von Kirchhoff über die Beziehungen zwischen der Dichte der Lösungsmittel und dem Maximum der Quellung bei kolloiden Körpern und von Graham über die Dialyse. Entsprechend der Kirchhoff'schen Formel $Q = K \times S^x$ ist hier S das hundertfache der Dichte, K das Volumen des Körpers vor der Schwellung, Q das Volumen des Körpers beim Schwellungsmaximum und x die vom Lösungsmittel abhängige Konstante. Diese wurde bestimmt.

Die Bestimmung des Aufquellungsvermögens geschah nach zwei Methoden. Bei der gewichtsanalytischen Methode wird das getrocknete Material in ein bestimmtes Volumen des Dispersionsmittels gelegt und bei bestimmter Temperatur darin gelassen. Alle fünf Minuten holt man das Stück heraus, trocknet und wiegt es. Die in Lösung gegangenen Teile des Kautschuks müssen bestimmt und verrechnet werden. — Bei der volumetrischen Methode wird nur die Aenderung der Länge einer fadenförmigen Probe bestimmt, am besten im Apparat nach Justin Mueller.

Die so ermittelten Quellungskurven können zu den verschiedensten Zwecken dienen. So geben sie weitgehend Aufschluß über:

1. Das Aufquellungsvermögen des betreffenden Dispersionsmittels. Dieses wurde bei Petroläther am niedrigsten, bei einer Mischung von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelkohlenstoff am höchsten von den untersuchten Stoffen gefunden.

²²⁾ J. Boutaric, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9941 (1919); C. 1919, IV, 1006.

²³⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9781 (1919); C. 1919, IV, 413.

²⁴⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9815 (1919); C. 1919, IV, 413.

²⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9813 (1919); C. 1919, IV, 415.

²⁶⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9845 (1919); C. 1919, IV, 784.

²⁷⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9847 (1919); C. 1919, IV, 785.

²⁸⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9850 (1919); C. 1919, IV, 785.

²⁹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9852 (1919); C. 1919, IV, 785.

³⁰⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9964 (1919); C. 1919, IV, 1007.

³¹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9999 (1919); C. 1920, II, 133.

2. Die Qualität des verwendeten Naturkautschuks.

3. Die Qualität und die Zusätze von verwendeten Vulkanisaten.

Die Schnelligkeit der Quellung und die Erreichung des Maximums der Quellung wird erleichtert durch Erhöhung der Temperatur. Am besten läßt man auf den zu quellenden Kautschuk nur die trockenen Dämpfe des Lösungsmittels einwirken, so daß die kochende Flüssigkeit nicht eine Pseudolösung statt eines Gels bilden kann. Die Temperatur ist besonders einflußreich bei Vulkanisaten.

Nach F. C. v. Heurn³²⁾ zeigen sowohl rohe wie vulkanisierte Kautschuke eine Erhöhung des Dehnungskoeffizienten, wenn sie mit Benzol aufgequollen und dann wieder getrocknet waren. Damit soll nicht gesagt sein, daß das Produkt im allgemeinen besser geworden ist. Bei Vulkanisaten kann man höchstens auf diese Weise die Schwefelflecken entfernen.

Ueber die Viskosität von Kautschuklösungen liegt eine sehr umfangreiche und erschöpfende Arbeit aus dem Niederländischen Staatlichen Kautschukprüfungsamt Delft³³⁾ vor. Daß jede mechanische Behandlung des Kautschuks die Viskosität der Lösungen herabsetzt, wird erneut bewiesen³⁴⁾. Dagegen stehen Viskosität und sonstige physikalische Eigenschaften nicht ohne weiteres in einem bestimmten Verhältnis. Umgekehrt konnte A. Dubosc³⁵⁾ erneut bestätigen, daß die durch das mechanische Behandeln von Kautschuk verlorene Viskosität nach einiger Zeit zurückkehrt.

Bei einer vergleichenden Untersuchung über verschiedene Madagaskar-Kautschuksorten und ihre Mischungen mit Guayule und Balata fand J. Boutaric³⁶⁾ unter anderem, daß Rohkautschuk, der nur zerpflückt wurde, mit Benzol Lösungen von größerer Viskosität lieferte als mit Tetrachlorkohlenstoff, während es bei bearbeitetem und mit Schwefel gemischtem Kautschuk umgekehrt war. Wahrscheinlich löst Tetrachlorkohlenstoff die Teile des Kautschuks, die in Benzol unlöslich sind, solange er nicht auf der Walze bearbeitet wurde, während Benzol sehr energisch den Kautschuk selbst löst.

Ueber den Einfluß des Lichtes auf Rohkautschuk und unvulkanisierte Gemische berichtet R. Repony³⁷⁾. Jede Belichtung schädigt nach ihm unbedingt den Kautschuk, wie er durch zahlreiche Versuche und Verwendung von verschiedenen Lichtfiltern feststellen konnte. Es wirkt nur das Licht, nicht die Wärme. Indirekte Sonnenstrahlen wirken noch zu 65 Proz., Werkstättenlicht zu etwa 12 Proz. Elektrische Beleuchtung hat nur noch einen Einfluß von 0,5 – 1 Proz. Bei unvulkanisierten Mischungen werden solche mit hohem Gehalt an Mineralstoffen mehr angegriffen als andere, die nur Schwefel enthalten. Paraffin oder mineralische und nichttrocknende Öle schützen.

³²⁾ F. C. v. Heurn, Gummi-Ztg. 31, 791 (1917); C. 1919, II, 501.

³³⁾ Caoutchouc et Guttapercha 15, 9612 (1918); C. 1920, II, 142.

³⁴⁾ Caoutchouc et Guttapercha 16, 9918 (1919); C. 1919, IV, 786.

³⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9563 (1918); C. 1920, II, 133.

³⁶⁾ J. Boutaric, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9893 (1919); C. 1919, IV, 752.

³⁷⁾ R. Repony, India Rubber Journ. 58, 2, 8 (1919); C. 1919, IV, 668.

D. Konstitution des Kautschuks.

Chemische Eigenschaften.

Neue Einblicke in die Konstitution des Kautschuks lieferte W. C. Schmitz³⁸⁾ durch Bromierung des durch Kochen mit Xylol bis zur Bildung einer viskosen Flüssigkeit erhaltenen Depolymerisats. Die Bromierung geschah unter Ausschluß von Wasser und ergab folgendes: 1. An das theoretische Molekül $C_{10}H_{16}$ werden in einem derartig hochdepolymerisierten Zustande genau fünf Atome Brom angelagert. — 2. Die Bromzahl kann keine ungerade Zahl sein. Das Molekül des Depolymerisats beträgt daher mindestens $C_{20}H_{32}$. Der Ausgangskautschuk hat demnach noch ein viel höheres Molekül. — 3. Neben der Bromaddition tritt eine Bromwasserstoffabspaltung ein, die nicht auf eine Substitution zurückzuführen ist, da sich die Bromzahlen nicht mit den steigenden Bromwasserstoffzahlen erhöhen. Es tritt ein Gleichgewicht ein, wenn genau zwei Atome Bromwasserstoff auf das Molekül $C_{20}H_{32}Br_{10}$ abgespalten sind. Das Endprodukt ist in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. — 4. Wahrscheinlich tritt zunächst eine Absättigung der doppelten Bindungen ein. Dann wird der Ring unter Addition von zwei weiteren Atomen Brom aufgespalten, da durch die hohe Bromierung der Kette ihre Festigkeit gelockert ist, und aus der nun entstandenen hochbromierten Verbindung spalten sich die beiden Brom-Sprengatome als Bromwasserstoff wieder ab. — 5. Durch seine Unlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff unterscheidet sich das Bromierungsprodukt deutlich von allen bisher bekannten Kautschukbromiden. — 6. Der depolymerisierte Kautschuk folgt also anscheinend streng stöchiometrischen Gesetzen ohne kolloide Nebenwirkungen.

Es wäre möglich und zu hoffen, daß man bei weiterer Verfolgung der Arbeit weiteren Einblick in die Struktur des Kautschuks gewinnen möchte.

Noch verwickelter als bei der Bromierung scheinen die Verhältnisse bei der Oxydation des Kautschuks zu liegen, über die S. J. Peachey seine bisherigen Versuche in Gemeinschaft mit M. Leon³⁹⁾ fortsetzt.

Die Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser spielt bei der Oxydation keine Rolle. Vulkanisierter Kautschuk wird bedeutend schwerer oxydiert als Rohkautschuk, dagegen ergaben sich dieselben Unterschiede bei wechselndem Harzgehalt usw. Schwefelige Säure konnte dagegen in den Oxydationsprodukten des vulkanisierten Kautschuks nicht gefunden werden.

Oxydationsversuche mit Balata führten zu etwas anderen Resultaten. Auf ein Molekül $C_{10}H_{16}$ wurden nicht vier Atome wie beim Kautschuk, sondern fünf Atome Sauerstoff absorbiert, und die gebildete Menge Kohlendioxyd entsprach nicht einem Viertel, sondern einem Drittel Atom Kohlenstoff. Auch die Oxydationskurve verlief anders, so daß man auf eine wesentliche Verschiedenheit in der Konstitution der beiden Stoffe schließen kann.

Merkwürdig ist auch, daß bei der Oxydation größerer Mengen von Rohkautschuk zur Untersuchung der Oxydationsprodukte ebenfalls andere Resultate erzielt wurden. Außer dem alkohollöslichen Gummi wurde ein sehr beständiger, bei den Versuchsbedingungen nicht mehr veränderlicher Rückstand erhalten, der in seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe an Zellulose erinnerte. Es konnten

vier in ihren Eigenschaften verschiedene Körper ABCD herausgearbeitet werden. Der Körper A ist ein helles, bräunliches, neutrales Harz, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{24}O_3$. B ist ein rehbraunes, amorphes Pulver von schwach saurem Charakter ohne bestimmten Schmelzpunkt, löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Pyridin und der Analyse nach ungefähr auf eine Zusammensetzung von $C_6H_8O_2$ stimmend. C stellt einen braunen, amorphen, in Alkalien löslichen Körper dar, der der Formel $C_{11}H_{16}O_2$ entspricht, während schließlich D in Alkalien und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, in der Zusammensetzung aber mit B übereinstimmt und Analysenwerte für eine Formel $C_6H_8O_2$ liefert. Mit Ameisensäure wird D unter Auflösung zersetzt, mit Salpetersäure entsteht ein wasserlöslicher Gummi und ein gelbes, unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_6$. Da die ganzen Versuche stets zu Verbindungen führten, die zu dem ursprünglichen Kautschukmolekül nicht mehr in einem einfachen Verhältnis stehen, so bedürfen sie noch einer sehr eingehenden Untersuchung, ehe man sie wird deuten können oder gar zur Aufklärung der Konstitution des Kautschuks benutzen kann.

E. Künstlicher Kautschuk.

Die Arbeiten über künstlichen Kautschuk sind gegenüber den letzten Friedensjahren außerordentlich gering. Obwohl im Kriege größere Mengen von synthetischem Kautschuk fabriziert wurden, deren Herstellung mit ihren Schwierigkeiten und deren Verwendung uns ein Aufsatz in der Gummi-Zeitung anschaulich schildert⁴⁰⁾, so hat sich die Fabrikation doch nicht durchsetzen können. Nach neuesten Mitteilungen sind die ganzen Anlagen zur Herstellung künstlichen Kautschuks wieder stillgelegt worden. Es besteht auch keine Aussicht, bei dem überaus billigen Preise, den der Rohkautschuk auf dem Weltmarkt und trotz der Valuta auch in Deutschland zeigt, in absehbarer Zeit wieder an die Darstellung heranzutreten. Es ist bedauerlich, daß auf diese Weise die große bisher geleistete Arbeit immer noch nicht zum Erfolg geführt hat.

Eine Übersicht über die während des Krieges bekannt gewordenen patentierten Verfahren zur synthetischen Herstellung von Kautschuk gibt O. Kausch⁴¹⁾, während Ossian Aschan⁴²⁾ die Methoden zur technischen Darstellung künstlichen Kautschuks allgemein zusammenstellt und dabei auch eigene Versuche zur Ueberführung von Isopentan in Isopren durch zweimalige Chlorierung und zweimalige Chlorwasserstoffabspaltung veröffentlicht. H. J. Prins⁴³⁾ bespricht ganz allgemein die wechselseitige Kondensation von stark ungesättigten Verbindungen in bezug auf Terpene, Harze und Kautschuk.

Ueber die praktische Verbesserung des synthetischen Kautschuks liegt nur die Bekanntmachung eines an sich schon alten, bereits im Jahre 1912

³⁸⁾ W. C. Schmitz, Gummi-Ztg. 34, 167 und 193 (1919); C. 1920, I, 166.

³⁹⁾ S. J. Peachey u. M. Leon, Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 55 (1918); C. 1919, I, 940.

⁴⁰⁾ Gummi-Ztg. 33, 508, 534, 551, 576 und 599 (1919); C. 1920, II, 138.

⁴¹⁾ O. Kausch, Kunststoffe 9, 33 (1919); C. 1919, II, 854.

⁴²⁾ Ossian Aschan, Technikern 1918; C. 1919, II, 430.

⁴³⁾ H. J. Prins, Chem. Weekblad 16, 64 (1919); C. 1919, I, 1018.

angemeldeten Patentes von A. Heinemann⁴¹⁾ vor, der dem synthetischen Kautschuk die elastischen und nervigen Eigenschaften des natürlichen Produktes dadurch zu geben versucht, daß er den synthetischen Kautschuk in einem Lösungsmittel löst, einen Eiweißkörper hinzufügt und die Mischung so lange schwach erwärmt, bis eine gleichmäßige, kolloide Emulsion entstanden ist. Die Menge des zugesetzten Eiweißstoffes beträgt beispielsweise 2 Proz. von dem Gewicht des Kautschuks.

F. Die Vulkanisation des Kautschuks.

W. P. Jorissen^{42), 43)} veröffentlicht weitere Mitteilungen zur Richtigstellung des Verhältnisses von Jan van Geuns zur Entdeckung der Vulkanisation des Kautschuks.

Der Chemismus der Vulkanisation ist nach wie vor unaufgeklärt und nur durch Hypothesen verständlich gemacht. L. Weber⁴⁴⁾ präzisiert seine Theorie über die Vulkanisation des Kautschuks weiter dahin, daß er sie als einen Vorgang betrachtet, in welchem der Kautschuk und der Schwefel sich chemisch binden, indem sie gleichzeitig die Polymerisation der Moleküle veranlassen, die in Reaktion treten. Den Hauptwert legt er auf das Wachsen des Polymerisationszustandes. Demgegenüber stellt sich A. Dubosc⁴⁵⁾ die Vulkanisation in mehreren Phasen verlaufend vor. Zunächst entsteht aus dem Vulkanisationsbeschleuniger mit dem Schwefel ein Thiozonid. Es gibt bisher keinen Beschleuniger, der nicht Stickstoff enthält. Dieser scheint die Brücke zum Schwefel zu bilden. Das Thiozonid lagert sich dann seinerseits an den Kautschuk an und spaltet sich bald unter Abgabe des Schwefels und Zurückbildung des Beschleunigers wieder ab. Diese Abspaltung tritt aber wahrscheinlich nicht immer ein. Schon Eaton weist darauf hin, daß die Beschleuniger nicht echte Katalysatoren sind, da sie während der Reaktion nicht unverändert bleiben. Es gibt keinen einzigen Beschleuniger, der nicht etwas verändert würde.

G. Bruni und M. Amadori⁴⁶⁾ verfolgten die Beobachtung, daß man in kalt vulkanisierten Produkten häufig mehr Schwefel findet, als dem Verhältnis von Chlor zu Schwefel im Schwefelchlorür entspricht. Sie konnten durch Bestimmung der Gefrierpunktsniedrigung von Schwefelchlorür und Schwefel in Chloroform nachweisen, daß sich offenbar Polythiochloride bilden. Durch diese Polythiochloride treten auch bei der Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefelchlorür Produkte auf, die einen höheren Gehalt an Schwefel besitzen, als dem Chlor des Schwefelchlorürs entspricht.

Die vulkanisationsbeschleunigenden Mittel haben in letzter Zeit immer größere Bedeutung erlangt. Infolgedessen ist die Anzahl der Arbeiten über diesen

Gegenstand gegenüber den Vorjahren erheblich gewachsen.

Einen Beitrag zur Geschichte der sogenannten Elastifikatoren und ähnlicher Zusätze liefert Wa. Ostwald⁴⁷⁾, indem er darauf hinweist, daß die Entdeckung der charakteristischen Wirkungen organischer Stickstoffverbindungen, wie sie heute als Vulkanisationsbeschleuniger, Oxydationsverzögerer und Elastifikatoren so vielseitige Anwendung erfahren, schon von Wo. Ostwald im Prinzip im Jahre 1908 gemacht worden ist. Das geht deutlich aus den Patentansprüchen der beiden deutschen Patente 221310 und 243346 hervor.

Die Verwendung der Vulkanisationsbeschleuniger rührt letzten Endes von der Erkenntnis her, daß sich im Naturkautschuk selbst Stoffe befinden, die auf die Vulkanisation in günstiger Weise einwirken, und daß diese Stoffe aller Wahrscheinlichkeit nach die Stickstoff enthaltenden sind. Twiss⁴⁸⁾ hatte hierüber bereits eine zusammenfassende Arbeit veröffentlicht. In einem Nachtrag⁴⁹⁾ erwähnt er noch die Äußerung von Eaton, der zuerst beim „gereiften slab“ die Zersetzungsprodukte des Proteins als wahrscheinliche Ursache der vulkanisationsbeschleunigenden Wirkung angesehen hat. Immerhin habe Stevens⁵⁰⁾ die Gegenwart organischer Basen der erforderlichen Art zuerst sicher nachgewiesen. Diese Entdeckung des basischen, vulkanisationsbeschleunigenden Prinzips im Rohkautschuk beansprucht auch D. Spence⁵¹⁾ in einer Arbeit über die Katalysatoren bei der Vulkanisation, die er bereits 1911 abgefaßt hat, die aber erst jetzt zur Veröffentlichung gelangte. Nach ihm ist die Vulkanisation keine einfache chemische Reaktion, sondern es ist der technische Wert einer Kautschuksorte abhängig von der Gegenwart einer katalytisch wirkenden Substanz. Hierdurch ist die Ueberlegenheit gewisser Rohkautschuksorten bedingt, da diese bisher als Verunreinigung aufgefaßten Verbindungen nicht in allen Kautschuken gleichmäßig vorhanden sind. Diese Verunreinigungen sind azetonlöslich und machen, als Extrakt schwer vulkanisierbaren Kautschuken zugesetzt, diese leichter und besser vulkanisierbar. So enthält der Azetonextrakt des Parakautschuks neben den bekannten Harzsubstanzen Stickstoff enthaltende Verbindungen und schwach basische Körper von Alkaloidcharakter, die das eigentliche „aktive Prinzip“ repräsentieren, allerdings in einer Menge, die noch nicht 0,1 Proz. des Kautschuks ausmachen. Dieses aktive Prinzip kann z. B. auch durch Chinin ersetzt werden und durch die ganze Reihe der bekannten Vulkanisationsbeschleuniger. Der Wirkungsgrad aller dieser Beschleuniger ist in weitem Maße von der Konstitution und der Stellung der reaktionsfähigen Gruppen abhängig. p-Phenetidin wirkt z. B. sehr stark, o-Phenetidin nur schwach. Das nur wenig wirkende p-Amidophenol wird zum starken Beschleuniger durch Ueberführung in das entsprechende Phenetol. Diphenylthioharnstoff ist schwach im Ver-

⁴¹⁾ D. R. P. 312831, Kl. 39b vom 19. Januar 1912; C. 1919, IV, 376.

⁴²⁾ W. P. Jorissen, Chem. Weekblad 16, 527 (1919); C. 1919, IV, 376.

⁴³⁾ W. P. Jorissen, Chem. Weekblad 16, 1014 (1919); C. 1919, IV, 511.

⁴⁴⁾ L. Weber, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9787 (1919); C. 1919, IV, 415.

⁴⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 10054 (1919); C. 1920, II, 243.

⁴⁶⁾ G. Bruni und M. Amadori, India Rubber Journ. 58, Nr. 3, 17, Nr. 4, 17 (1919); C. 1919, III, 660.

⁴⁷⁾ Wa. Ostwald, Gummi-Ztg. 34, 130 (1919); C. 1920, II, 137.

⁴⁸⁾ Twiss, Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 785 (1918); C. 1918, I, 1213.

⁴⁹⁾ Twiss, Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 51 (1918); C. 1919, II, 854.

⁵⁰⁾ Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 368 (1917); C. 1917, II, 817.

⁵¹⁾ D. Spence, Journ. Ind. and Engin. Chem. 10, 115 (1918); C. 1919, II, 430.

hältnis zum Tetramethyldiaminodiphenylthioharnstoff. Unmittelbar wirken Verbindungen wie Anilin, p-Phenetidin, Piperazin, Chinin, metallorganische Verbindungen, während Sulfokarbanilid und Diphenylthioharnstoff indirekt wirken, da sie bei der Vulkanisationstemperatur erst die beschleunigenden Körper abgespalten.

Es ist überhaupt noch eine Streitfrage, ob die Basizität oder die Konstitution der organischen Beschleuniger das wesentliche Moment für die Beschleunigung ist. Kurt Gottlob⁵⁵⁾ legt den Hauptwert auf die Basizität. Daß trotzdem manche sehr starke Basen keine Verwendung finden, liegt nach ihm an anderen unangenehmen Wirkungen der betreffenden Verbindungen oder an deren hohem Preise. Ihm und Twiss, der ebenfalls eine Beziehung zwischen der Basizität und der vulkanisationsbeschleunigenden Kraft eines Stoffes festgestellt haben will, tritt S. J. Peachey⁵⁶⁾ gegenüber, der die Aktivität eines Vulkanisationsbeschleunigers nicht an dessen Basizität gebunden anerkennen will. So zeigt z. B. Dimethylanilin keine beschleunigende Kraft, obwohl es eine energischere Base darstellt als Paranitrosodimethylanilin. Umgekehrt zeigt Paranitrosophenol und seine Homologe trotz des deutlich sauren Charakters eine entschieden vulkanisationsbeschleunigende Kraft. Paraaminophenol hat wieder trotz des Ersatzes der Nitrosogruppe durch die Aminogruppe keine bemerkenswerte beschleunigende Kraft, und ebenso sind die Nitrosamine schwache Beschleuniger im Verhältnis zu den ihnen isomeren energischen Nitrosokörpern.

Die Wirkungsweise der Beschleuniger bedarf demnach noch weiterer Aufklärung. A. Dubosc⁵⁷⁾ nimmt an, daß sie zunächst mit dem Schwefel ein Zwischenprodukt liefern, das bei der Vulkanisation dissoziiert und dabei Schwefel von besonders großer Aktivität abgespaltet. Vielleicht wird der Schwefel dabei vier- oder gar sechswertig. Diese Zwischenprodukte haben den Charakter von Thiokarbimiden. Aus anderen Versuchen von A. Dubosc⁵⁸⁾ kann man folgern, daß die organischen Körper, die den Stickstoff in Form von Aminen oder Iminen enthalten und in Gegenwart von Schwefel oder Schwefelkohlenstoff Thiozyansäure oder Schwefelwasserstoff entwickeln, geeignet sind, als gute Vulkanisationsbeschleuniger zu dienen. Nach A. Dubosc ist dabei z. B. die Wirkung von Guanidin folgendermaßen zu erklären:

$$(NH_2)_2C(NH) + 2(CS_2) = 3(SCNH) + H_2S$$

Die Bildung von Schwefelwasserstoff ist überhaupt scheinbar wesentlich. Früher gab man dem Kautschuk häufig Sägespäne bei der Vulkanisation zu. Diese entwickeln aber auch nach A. Dubosc⁵⁹⁾ bei den Bedingungen der Vulkanisation deutlich Schwefelwasserstoff.

Von Abhandlungen über einzelne Vulkanisationsbeschleuniger liegen die folgenden vor. A. Dubosc⁶⁰⁾

⁵⁵⁾ Kurt Gottlob, Gummi-Ztg. **33**, 87 (1918); C. 1920, II, 136.

⁵⁶⁾ S. J. Peachey, Caoutchouc et Gutta-percha **15**, 9638 (1918); C. 1920, II, 136.

⁵⁷⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 10050 (1919); C. 1920, II, 243.

⁵⁸⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9861 (1919); C. 1919, IV, 783.

⁵⁹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9860 (1919); C. 1919, IV, 783.

⁶⁰⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9853 (1919); C. 1919, IV, 782.

beschreibt die Darstellung des sauren und des neutralen Hexamethylentetraminnitrates. Da die vulkanisationsbeschleunigende Kraft anscheinend doch mit der Zahl der Stickstoffatome steigt, so müssen diese Salze besonders stark wirken. In gleicher Weise ist auch das von A. Dubosc⁶¹⁾ beschriebene Nitrosoderivat des Hexamethylentetramins, das Dinitrosopentamethylennitramin der Formel $C_6H_{10}:(NO)_2N_4$, ein sehr wirksamer Beschleuniger.

Von A. Dubosc werden auch eine Reihe von Kobaltaminen angeführt, die alle sehr gute Vulkanisationsbeschleuniger darstellen. Er beschreibt speziell die Darstellung und Eigenschaften des Trinitrotriaminkobalts⁶²⁾, des Nitrotetraminkobaltnitrats⁶³⁾, des Hexaminkobaltkarbonats⁶⁴⁾ und des Hexaminkobaltsulfokarbonats⁶⁵⁾. Die Kobaltamine sind nach A. Dubosc⁶⁶⁾ deshalb so gute Vulkanisationsbeschleuniger, da sie sich oberhalb 100° zersetzen und in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Schwefel die Bildung von Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoff verursachen. Bei der Anwendung von Kobaltaminen muß daher Schwefelkohlenstoff zugegen sein.

Zur Herstellung des unter den Vulkanisationsbeschleunigern eine große Rolle spielenden Dimethylamins gibt A. Hutin⁶⁷⁾ ein Verfahren von Mailhe und Godon an, durch das die deutschen Patente von Bayer sich erübrigen, und das darauf beruht, daß man Anilin unter Druck auf Methylalkohol in Gegenwart von einem metallischen Katalysator einwirken läßt. Zur Darstellung des Trimethylamins dient das Verfahren von Delépine, der Hexamethylentetramin mit Kupfer und Salzsäure reduziert.

Ein neues Piperidinprodukt wird von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁶⁸⁾ hergestellt, indem sie Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur auf eine wässrige Lösung von Piperidin einwirken lassen. Man kommt so zum piperidyldithiokarbaminsauren Piperidin.

Von den von der genannten Firma sonst in den Handel gebrachten Vulkanisationsbeschleunigern wurden besonders zwei von A. Hutin⁶⁹⁾ untersucht. Der eine soll nach ihm ein Piperazinsalz, der andere dimethylamidothiokarbaminsaures Dimethylamin darstellen. Beide setzen im Durchschnitt die Vulkanisationszeit auf drei Achtel der sonst gebrauchten Zeit herab.

Ueber den allgemeinen Einfluß von organischen Beschleunigern auf die Vulkanisation veröffentlicht D. F. Cranor⁷⁰⁾ eine Arbeit, aus der jedoch noch

⁶¹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9856 (1919); C. 1919, IV, 782.

⁶²⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9864 (1919); C. 1919, IV, 784.

⁶³⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9856 (1919); C. 1919, IV, 782.

⁶⁴⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9858 (1919); C. 1919, IV, 783.

⁶⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9858 (1919); C. 1919, IV, 783.

⁶⁶⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Gutta-percha **16**, 9864 (1919); C. 1919, IV, 784.

⁶⁷⁾ A. Hutin, Moniteur scient. [5] **9**, II, 194 (1919); C. 1920, II, 494.

⁶⁸⁾ D. R. P. 316009 v. 12. Okt. 1917; C. 1920, II, 243.

⁶⁹⁾ A. Hutin, Caoutchouc et Gutta-percha **15**, 9596 (1918); C. 1920, II, 136.

⁷⁰⁾ D. F. Cranor, India Rubber Journ. **58**, 1199 (1919); C. 1920, II, 406.

keine ganz bestimmten Richtlinien sich ableiten lassen. Nach ihm würde es erst möglich sein können, unter Anwendung einer bestimmten Mischung die Vulkanisationsbedingungen genau festzulegen durch den Gebrauch eines Beschleunigers, wenn der Vulkanisationsgrad durch Bestimmung des Vulkanisationskoeffizienten genauer kontrolliert werden könnte.

Am interessantesten und auch technisch am wichtigsten war es, weiterhin den Unterschied zwischen den bisher hauptsächlich gebrauchten anorganischen Beschleunigern und den nun immer mehr aufkommenden organischen Stoffen festzulegen. G. D. Kratz und A. H. Flower⁷¹⁾ kommen dabei zu dem Resultate, daß z. B. Magnesiumoxyd in geringen Mengen weniger heftig die Vulkanisation beschleunigt als gewisse organische Beschleuniger. Magnesiumoxyd verleiht dann aber den Mischungen nicht die physikalischen Verbesserungen, die die organischen Beschleuniger verursachen, und durch welche diese so wertvoll sind. Die Forscher geben neben diesen Untersuchungen Anweisungen zur genaueren Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Vulkanisaten.

Aus den sehr umfangreichen Versuchen über die vergleichsweise Wirkung organischer und anorganischer Beschleuniger bei der Vulkanisation von Kautschuk von Henry P. Stevens⁷²⁾ geht hervor, daß die vulkanisationsbeschleunigende Kraft verhältnismäßig großer Mengen anorganischer Beschleuniger der Wirkung verhältnismäßig geringer Mengen von organischen Beschleunigern entspricht. Die physikalischen Eigenschaften von mit anorganischen Beschleunigern vulkanisierten Kautschuken unterscheiden sich sichtlich von denen in Gegenwart organischer Beschleuniger gewonnenen Vulkanisaten. Von den von Henry P. Stevens zur Untersuchung herangezogenen anorganischen Beschleunigern wirkte Bleiglätte stärker als Magnesiumoxyd. Bei der Anwendung von Magnesia spielt nach Henry P. Stevens⁷³⁾ auch die Qualität eine Rolle. Durch Verwendung verschiedener Produkte erklären sich vielleicht die divergierenden Resultate von ihm und von Kratz und Flower.

A. Dubosc⁷⁴⁾ stellt bei einem Vergleich der Einwirkung organischer Vulkanisationsbeschleuniger auf die Vulkanisation des Kautschuks fest, daß von den anorganischen Beschleunigern, die er zur Kontrolle heranzog, Magnesiumoxyd stärker wirkt als Bleiglätte, besonders in kleinen Mengen. Die Wirkung von Bleiglätte ist eine doppelte. Einmal ist sie ein Beschleuniger, dann aber verzögert sie auch die Vulkanisation durch Entziehung von Schwefel. Die Vulkanisationskurve von Magnesiumoxyd ist konvex, die von Bleiglätte konkav. Beide müssen sich demnach schneiden, d. h. man muß mit beiden zu denselben Resultaten gelangen können. Im Verhältnis zu den organischen Beschleunigern fand A. Dubosc Magnesiumoxyd in jedem Verhältnis bis zu 1 Proz. stärker als ein verwendetes basisches Aminoderivat und bis zu 0,6 Proz. stärker als Isonitrosodimethylalanilin. Durch Verwendung des anorganischen Beschleunigers in sehr großer Menge erreicht man meistens außer der Be-

schleunigung eine beträchtliche Veränderung der Eigenschaften des Vulkanisates. Die organischen Beschleuniger gestatten bei einem Zusatz bis zu 1 Proz. eine Herabsetzung der Vulkanisationszeit um zwei Drittel unter Erhöhung der Zerreißfestigkeit um das Dreifache.

An dieser Stelle ist schließlich noch ein Verfahren zur Herstellung hochelastischer Vulkanisate aus synthetischem Kautschuk der Mitteldeutschen Gummiwarenfabrik Louis Peter A.-G.⁷⁵⁾ zu erwähnen, die dem Kautschuk als elastisch machenden Bestandteil Teeröl in großen Mengen vor der Vulkanisation zusetzt. Am besten sollen die mittleren Teeröle sein, von denen bis zu 200 Proz. aufgenommen werden.

Ueber Vulkanisation ohne Anwendung von Schwefel liegt nur eine Arbeit von Charles R. Boggs⁷⁶⁾ vor über die Vulkanisation von Kautschuk durch Selen. Amorphes Selen vulkanisiert in Gegenwart von organischen Beschleunigern den Kautschuk bei der üblichen Vulkanisationstemperatur von 135° in etwa der doppelten Zeit wie Schwefel zu einem Produkt von gleicher Zugfestigkeit und Dehnung und ohne besondere Eigenschaften. Es scheint höchstens etwas widerstandsfähiger gegen das Altern zu sein.

Ueber die Vulkanisation von Kautschuk bei konstanter Temperatur und bei einer Reihe von steigenden Temperaturen berichten G. D. Kratz und Arthur H. Flower⁷⁷⁾. Man kann zu einem gleichen Gehalt an gebundenem Schwefel gelangen, einmal, wenn man eine bestimmte Zeit bei gleicher Temperatur vulkanisiert, dann aber auch, wenn man bei steigender Temperatur ebenfalls eine bestimmte Zeit vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften sind aber dann durchaus nicht die gleichen. Es ist daher nicht vorteilhaft, vulkanisierte Kautschukmuster lediglich auf Grund des Vulkanisationskoeffizienten zu bewerten.

Nach H. P. Stevens⁷⁸⁾ ist der Vulkanisationsgrad des Kautschuks zu ermitteln einmal durch Bestimmung des an den vorhandenen Kautschuk gebundenen Schwefels, d. h. durch Bestimmung des Vulkanisationskoeffizienten, dann aber auch durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates. Diese sind wieder vom Alter des Vulkanisates abhängig, so daß vergleichbare Werte nur zu festgesetzten Zeiten nach der Vulkanisation erhalten werden können.

Das Altern der Vulkanisate, d. i. die allgemeine Unbeständigkeit von vulkanisiertem Kautschuk im Gegensatz zu Rohkautschuk, ist überhaupt eine äußerst interessante und in ihren Ursachen noch wenig erforschte Erscheinung. H. P. Stevens⁷⁹⁾, der schon früher dieses Gebiet bearbeitete⁸⁰⁾, stellte neuerdings Versuche an, die sich auf über 120 Wochen erstreckten. Die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate ändern sich nach ihm mit der Zeit um so schneller, indem nach einer vorübergehenden Verbesserung eine

⁷⁵⁾ D. R. P. 315321 vom 23. Januar 1918; C. 1919, IV, 1056.

⁷⁶⁾ Charles R. Boggs, Journ. Ind. and Eng. Chem. **10**, 117 (1918); C. 1919, II, 430.

⁷⁷⁾ G. D. Kratz und Arthur H. Flower, Journ. Ind. and Eng. Chem. **11**, 30 (1919); C. 1919, IV, 740.

⁷⁸⁾ H. P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 280 (1918); C. 1919, II, 504.

⁷⁹⁾ H. P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 305, 340 (1918); C. 1919, IV, 571.

⁸⁰⁾ H. P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. **35**, 872 (1916); C. 1917, I, 288.

⁷¹⁾ G. D. Kratz und A. H. Flower, India Rubber Journ. **57**, Nr. 19, 1, Nr. 20, 1 (1919); C. 1919, IV, 460.

⁷²⁾ Henry P. Stevens, Journ. Soc. Chem. Ind. **37**, 156 (1918); C. 1919, IV, 967.

⁷³⁾ Henry P. Stevens, India Rubber Journ. **58**, 527 (1919); C. 1919, IV, 1055.

⁷⁴⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **15**, 9635 (1918); C. 1920, II, 136.

dauernde Verschlechterung eintritt, je höher der Vulkanisationskoeffizient über der Zahl 3 liegt. Bei einem solchen von der Größe 4 beträgt z. B. der Verlust an Reißfestigkeit nach zwei Jahren bereits 50 Proz. Ein stabiles Produkt der ersten Vulkanisation ist demnach nur möglich, wenn der Vulkanisationskoeffizient die Zahl 3 nicht überschreitet.

Nach O. de Vries und W. Spoon⁸¹, die speziell die Veränderung von Vulkanisaten sofort nach der Vulkanisation untersuchten, verschiebt sich die Vulkanisationskurve in gleicher Weise wie bei einer weiter durchgeführten Vulkanisation. Je kürzer vulkanisiert wurde, desto erheblich ist die zunächst eintretende Veränderung. Sie wird dann im Laufe von je 24 Stunden immer geringer, ohne jedoch zu einem Stillstand zu kommen. Der Vulkanisationskoeffizient zeigt bei Temperaturen unter 80° nur ein geringes Anwachsen. Die physikalischen Änderungen, die bei der gewöhnlichen Vulkanisation stets Hand in Hand mit einer steigenden Bindung von Schwefel gehen, sind beim Altern nicht durch diese chemische Reaktion zu erklären. Unter den von den Forschern gewählten Versuchsbedingungen waren die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften in den ersten 3—4 Tagen so gering, daß sie nur einer verlängerten Vulkanisationszeit von etwa 2—3 Minuten entsprachen.

B. J. Eaton u. F. W. F. Day⁸² ließen verschiedene Muster von Vulkanisaten in Platten- und Pulverform an der Luft und in geschlossenen Gefäßen stehen und konstatierten in allen Fällen mit dem Altern eine Gewichtszunahme, die in den ersten zehn Tagen langsam eintritt, bei übervulkanisierten Kautschuken und bei den an der Luft gelassenen Mustern am stärksten wächst, schließlich aber bei den unter Luftabschluß gehaltenen Mustern überwiegt. Dabei ändert sich der Gehalt an gebundenem Schwefel bei normal vulkanisierten Mustern nur wenig, bei stark übervulkanisierten Proben dagegen erheblich, besonders nach 6—9 Monaten, ebenso nimmt das Wasser- und Azetonextrakt der Muster mit dem Altern zu. Die Zugfestigkeit ändert sich auch, jedoch nicht im Verhältnis des Anwachsens des gebundenen Schwefels. Aus allen Versuchen läßt sich nur der eine Rückschluß vorläufig machen, daß sich verschiedene Erscheinungen überdecken müssen, die erst noch getrennt zur Untersuchung zu bringen sind, um weitere Aufklärungen der Erscheinungen des Alters zu gestatten.

Zur Messung des Vulkanisationsgrades benutzen Morgan und Wright⁸³ die Bestimmung der während der Vulkanisation erfolgten Aufquellung des Kautschuks, die im allgemeinen genau der Vulkanisationsgrenze entspricht.

Der Vulkanisationsgrad steht nach O. de Vries und H. J. Hellendoorn⁸⁴ mit der bleibenden Dehnung in einem bestimmten Verhältnis derart, daß die bleibende Dehnung mit dem Vulkanisationsgrad abnimmt. Die bleibende Dehnung steht wieder in naher Beziehung zu der von P. Schidrowitz genannten Eigenschaft.

⁸¹ O. de Vries und W. Spoon, *India Rubber Journ.* **57**, 77 (1919); C. 1920, II, 137.

⁸² B. J. Eaton und F. W. F. Day, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **38**, 339 (1919); C. 1920, II, 694.

⁸³ Morgan und Wright, *Caoutchouc et Guttapercha* **16**, 9689 (1919); C. 1920, II, 142.

⁸⁴ O. de Vries und H. J. Hellendoorn, *India Rubber Journ.* **57**, 26, 17 (1919); C. 1919, IV, 670.

O. de Vries und H. J. Hellendoorn⁸⁵ zeigten ferner, daß die Zugfestigkeit von reinen Kautschuk-Schwefelgemischen bei gewöhnlicher Vulkanisation bei 148° mit der Dauer der Vulkanisation bis zu einem Maximum steigt, um dann wieder zu sinken. Diese schon früher festgestellte Erscheinung⁸⁶ benutzen sie zum Vergleich verschiedener Kautschuke, indem sie das Maximum bei diesen bestimmen und zum Vergleich bringen. Es stellt nach ihnen eine Konstante dar, die nur von geringen Einflüssen abhängig und leicht zu bestimmen ist.

Die Natur der Zugfestigkeitskurve wird sehr eingehend von P. Schidrowitz in Gemeinschaft mit H. A. Goldsbrough und E. Hatschek⁸⁷ einer Untersuchung unterworfen. Die Zugfestigkeitskurven, welche die fortschreitende Vulkanisation wiedergeben, besitzen eine gewisse mathematische Beziehung zueinander für jeden einzelnen Kautschuk. Es existiert ferner eine Beziehung zwischen den Serien der Kurven verschiedener Kautschuke. Die Kurven neigen sich mit der fortschreitenden Vulkanisation in normaler Weise, ohne sich jedoch zu schneiden, indem sie schließlich einander parallel werden. Die Kurven sind mathematisch ausdrückbar durch die folgenden Formeln:

$$y = a - b \sin \alpha. \quad x = n (a \cot \alpha - b \cos \alpha).$$

Aus dieser Kurvengleichung lassen sich die verschiedenen Fälle ableiten. Wird $a = b$, so erhält man ein theoretisch ideales Gleichgewicht der physikalischen Eigenschaften. Diese Kurve nennt man die „korrekte“ oder vollkommene Vulkanisation. Löst man diese speziellen Kurven für verschiedene Kautschuke auf, so kommt man zu dem Resultat, daß sie sich alle von einer zugrunde liegenden Muschellinie ableiten, bei der b (und damit auch a) = 10,5 ist.

P. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough⁸⁸ untersuchten ferner auch die von O. de Vries und H. J. Hellendoorn⁸⁹ beobachtete Erscheinung, daß die Belastungskurve von Vulkanisaten mit wenig Schwefel, bei denen fast aller Schwefel praktisch gebunden ist, eine Umkehrung zeigt. Das ist in der Tat der Fall, und zwar ungefähr bei dem Punkt, wo der Schwefel beinahe ganz gebunden ist. Die Veränderung geht im Vergleich zu dem ursprünglichen Verlauf der Kurve nur langsam vor sich. In Kautschukgemischen mit Beschleunigern tritt die Umkehrung deutlicher in die Erscheinung. Sie wird vielleicht verursacht durch den infolge der längeren Erhitzung nach der Bindung des Schwefels hervorgerufenen zersetzenden Prozeß des Kautschuks, muß aber noch näher erforscht werden und gibt vielleicht die Möglichkeit zu neuen Einblicken in den Prozeß der Vulkanisation überhaupt. Unter Umkehrung ist in diesem Sinne nicht das zu verstehen, was sonst rein chemisch darunter verstanden wird. Es ist lediglich eine Umkehrung der physikalischen oder mechanischen Eigenschaften gemeint.

⁸⁵ O. de Vries und H. J. Hellendoorn, *India Rubber Journ.* **57**, 26, 17 (1919); C. 1919, IV, 670.

⁸⁶ O. de Vries und H. J. Hellendoorn, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **36**, 1258 (1917); C. 1919, II, 502.

⁸⁷ P. Schidrowitz, H. A. Goldsbrough und E. Hatschek, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **38**, 347 (1919); C. 1920, II, 695.

⁸⁸ P. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **36**, 1258 (1917); C. 1919, II, 502.

⁸⁹ O. de Vries und H. J. Hellendoorn, *India Rubber Journ.* **51**, 505 (1913).

Die Veränderungen des Kautschuks wurden besonders unangenehm bei Ballonstoffen empfunden, deren Durchlässigkeit im Laufe der Zeit für Gase erheblich wuchs. Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁹⁰⁾ wird zur Vermeidung dieses Uebelstandes vorgeschlagen, dem Ballongas Ammoniak oder andere flüchtige Basen, wie Monomethylamin, Dimethylamin, Piperidin u. dgl. in geringen Mengen zuzusetzen.

Die trockene Destillation von reinem Kautschuk ist in ihren Ergebnissen lange bekannt. Vulkanisate wurden bisher kaum der gleichen Prozedur unterworfen. A. Dubosc⁹¹⁾ beschreibt die trockene Destillation eines zerschnittenen Automobilreifens. Die Destillation begann bereits bei 50°. Schon bei 40° entwickelte sich Schwefelwasserstoff. A. Dubosc erhielt schließlich neben Gasen, die aus Schwefelwasserstoff und Azetylen bestanden, Wasser, Essigsäure und Oele, in denen er Benzol, Toluol, Xylol, Aethylbenzol und Dipenten feststellte. Isopren und Heveen waren nicht vorhanden. Das Xylol entstand hauptsächlich bei 135–145°, also gerade bei der Temperatur der Vulkanisation. Als Rückstand blieb neben den anorganischen Stoffen auch Koks.

G. Technische Verarbeitung des Kautschuks.

Allgemein wird die Fabrikation von Gerätschaften zur Bearbeitung von Kautschuk von X.⁹²⁾ behandelt. De Moore⁹³⁾ beschreibt einen Apparat zum Trocknen und Behandeln von Kautschuk mit Wärme und A. Dubosc⁹⁴⁾ Vulkanisationspressen, die nach einem Verfahren nach Price elektrisch geheizt werden.

H. Analyse des Kautschuks und der Kautschukwaren.

Mit Ausnahme zweier Arbeiten über die analytische Bestimmung von synthetischem Kautschuk liegen im Berichtsjahr eigentlich nur Arbeiten vor, die die bekannten Untersuchungsmethoden kritisch betrachten oder sie in bestimmter Richtung ergänzen.

Eine umfangreiche zusammenfassende Abhandlung über die Analysen- und Bestimmungsmethoden des Rohkautschuks ging aus dem Delfter Kautschukuntersuchungsamt⁹⁵⁾ hervor. Alle bekannten Methoden werden einer kritischen Besprechung unterzogen. Bei der Bestimmung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffes wird festgestellt, daß es keine brauchbare direkte Methode gibt. Die beste Bestimmung des Kautschuks in einem Muster geschieht zweckmäßig in der Art, daß man zunächst die Feuchtigkeit, das Wasser- und das Azetonextrakt, die Asche und die Proteine des extrahierten und getrockneten Kautschuks bestimmt, die Summe dieser fünf Bestimmungen um den Prozentgehalt des wasserlöslichen Azetonextraktes vermindert und von 100 abzieht.

⁹⁰⁾ D. R. P. 303966 vom 8. September 1916; C. 1919, IV, 968.

⁹¹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9569 (1918); C. 1920, II, 133.

⁹²⁾ X., India Rubber Journ. 58, 773, 815, 867, 931, 989, 1061, 1105; C. 1920, II, 243, 406.

⁹³⁾ De Moore, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9690 (1919); C. 1920, II, 135.

⁹⁴⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9521 (1918); C. 1919, IV, 742.

⁹⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9521 (1918); C. 1919, IV, 742.

Utz⁹⁶⁾, der ebenfalls die neueren Verfahren zur direkten Bestimmung des Kautschuks einer kritischen Untersuchung unterwirft, kommt zu dem Resultat, daß das Verfahren von Pontio nicht zu empfehlen ist, daß aber die Methoden nach Marquis und Heim und nach Vaubel ganz brauchbare Werte liefern.

Allgemeine Bemerkungen zur Analyse des Naturkautschuks liefert auch A. Dubosc⁹⁷⁾. In einem Artikel der Gummi-Zeitung⁹⁸⁾ werden die im Gummi-Kalender befindlichen Tabellen zur Berechnung von Kautschukanalysen einer kritischen Besprechung unterzogen, da sie häufig zu falschen Resultaten führen, weil sie nicht auf Grund der tatsächlich vor sich gehenden Reaktionen aufgestellt sind.

Matthew Howie⁹⁹⁾ bemerkt zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Kautschuk nach Kjeldahl mit Kupfersulfat nach Wilfarth, daß es nicht nötig ist, bis zur Klärung der Lösung zu warten, sondern daß man bereits nach 3–4 Stunden die Maximalwerte für den Stickstoffgehalt erhält.

Ueber die wissenschaftlichen Grundlagen zur Erkenntnis von künstlichen Kautschukarten bei der technischen Kautschukanalyse berichtet C. Harries¹⁰⁰⁾. Die Bestimmungen sind äußerst schwierig und eigentlich nur mit Hilfe von Ozon möglich. Aus der Art der Zersetzung der entstehenden Ozonide und aus den dabei entstehenden Spaltprodukten lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die Natur des vorhandenen synthetischen Kautschuks ziehen.

G. Hübener¹⁰¹⁾ bestimmt den Dimethylbutadienkautschuk nach der Tetrabromidmethode. Er fand nämlich, daß der Methylkautschuk an und für sich und in Weichvulkanisaten sich nur sehr langsam bromieren läßt und ein Endprodukt liefert, das mehr Brom aufweist, als einem Tetrabromid entspricht, daß er aber in Hartvulkanisaten eine zu geringe Ausbeute an Tetrabromid liefert. Durch genaue Untersuchung der Ergebnisse konnte festgestellt werden, daß bei der Bromierung des rohen und weichvulkanisierten Methylkautschuks außer der Verbindung $C_{10}H_{16}Br_4$ noch die Verbindung $2(CH_3Br)$ entsteht, der Kautschuk also bei der Bromierung sechs Atome Brom bindet.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Vulkanisaten liegen Arbeiten von Tuttle und Isaacs¹⁰²⁾, E. Baldeschwieler¹⁰³⁾, H. P. Stevens¹⁰⁴⁾, H. S. Upton¹⁰⁵⁾, A. Dubosc¹⁰⁶⁾ und vom Material-

⁹⁶⁾ Utz, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 235 (1919); C. 1919, IV, 744.

⁹⁷⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 10051 (1919); C. 1920, II, 243.

⁹⁸⁾ Gummi-Ztg. 33, 339 (1919); C. 1920, II, 141.

⁹⁹⁾ Matthew Howie, Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 85 (1918); C. 1920, II, 144.

¹⁰⁰⁾ C. Harries, Gummi-Ztg. 33, 222 (1919); C. 1920, II, 143.

¹⁰¹⁾ G. Hübener, Gummi-Ztg. 33, 361 (1919); C. 1920, II, 143.

¹⁰²⁾ Tuttle und Isaacs, Caoutchouc et Guttapercha 15, 9606 (1918); C. 1920, II, 144.

¹⁰³⁾ E. Baldeschwieler, India Rubber Journ. 57, 25, 1 (1919); C. 1919, IV, 671.

¹⁰⁴⁾ H. P. Stevens, Analyst 43, 377 (1918); C. 1919, II, 855.

¹⁰⁵⁾ H. S. Upton, Journ. Ind. and Eng. Chem. 10, 518 (1918); C. 1919, II, 504.

¹⁰⁶⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha 16, 9967 (1919); C. 1919, IV, 1007.

prüfungsamt¹⁰⁷⁾ vor. H. S. Upton schlägt eine volumetrische Bestimmung des Schwefels in Weichkautschukprodukten vor, die darauf beruht, daß Schwefel beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in ein Gemisch von Kaliumsulfid und Kaliumthiosulfat übergeht, die man mit Jodlösung bestimmen kann. Man muß allerdings eine ganz bestimmte Methode anwenden.

Die Schwierigkeit der Bestimmung des neben dem freien Schwefel in Form von Sulfiden vorhandenen Schwefels überwindet A. Dubosc¹⁰⁸⁾ durch Zersetzung der Sulfide mittelst der Chlorwasserstoffester des Glycerins, den Chlorhydrinen, oder des Amylalkohols. Der in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff wird auf die übliche Weise bestimmt. W. C. Schmitz¹⁰⁹⁾ beschreibt eine Schnellbestimmungsmethode des Goldschwefels in Kautschukwaren, die sich in 2–4 Stunden ausführen läßt, und die in einen Aufschluß der Kautschuksubstanz und in eine Titration des Antimons zerfällt.

Neben den Sulfiden bot auch die Bestimmung der Karbonate in Kautschukwaren Schwierigkeiten. A. Dubosc¹¹⁰⁾ behandelt den Kautschuk durch mit Salzsäure gesättigten Aether und fängt die entstehenden Gase in Natronlauge auf. Das gebildete Natriumsulfid und Natriumkarbonat wird durch Titration bestimmt.

Ueber die Bestimmung des freien Kohlenstoffs in Kautschukwaren berichten A. H. Smith und S. W. Epstein¹¹¹⁾. Bei der Oxydation der Vulkanisate mit konzentrierter Salpetersäure entstehen auch aus dem freien Kohlenstoff lösliche Verbindungen, umgekehrt werden nicht alle organischen Körper restlos oxydiert. Die Forscher beschreiben eine von ihnen ausgearbeitete Methode, die erst den Kautschuk extrahieren läßt und dann den Rückstand mit Salpetersäure oxydiert.

Eine Methode zur schnellen elektrolytischen Bestimmung des gesamten Bleis und Zinks in Kautschukmischungen wird von Elmer D. Donaldson¹¹²⁾ angeführt. Das Muster wird verascht und die Asche sofort zweckentsprechend gelöst und elektrolysiert.

Bleisulfat kann man nach A. Dubosc¹¹³⁾ ausgezeichnet bestimmen, wenn man mit Salzsäure gesättigtes Chlorhydrin auf Kautschuk einwirken läßt. Dieses löst das Bleisulfat völlig auf. Durch Zusatz von Wasser wird es dann wieder ausgefällt und ist so neben Bleisulfid und Bleikarbonat bestimmbar.

Von organischen Füllkörpern wird die Bestimmung des Paraffins im Azetonextrakt von A. Dubosc¹¹⁴⁾ durch Extraktion des Rückstandes mit 98 prozentigem Alkohol beschrieben. A. Dubosc¹¹⁵⁾ arbeitete ferner

eine Methode aus, die die Trennung der in der Kautschukindustrie gebräuchlichen Industriepeche von den Naturasphalten gestattet, und die Untersuchung und Bestimmung der in Kautschukwaren vorhandenen Gewebe und Zellulosen ist außer von A. Dubosc¹¹⁶⁾,¹¹⁷⁾ auch von B. D. Porritt¹¹⁸⁾ bearbeitet worden.

Ganz allgemein wurde die Analyse von Vulkanisaten oder Analysen bestimmter Kautschukwaren von A. Dubosc¹¹⁹⁾,¹²⁰⁾,¹²¹⁾ und J. A. S. Morrison¹²²⁾ behandelt.

J. Referierende Arbeiten und Kautschukliteratur.

Referierende Arbeiten sind im Jahre 1919 folgende erschienen:

D.¹²³⁾, Uebersicht über die Fortschritte der Chemie des Kautschuks.

G. H. Hillen¹²⁴⁾, Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha. Bericht 1916–1918.

H. P. Stevens¹²⁵⁾, Der Kautschuk im Jahre 1917.

D. F. Twiss¹²⁶⁾, Kautschuk als ein Kolloid.

Utz¹²⁷⁾, Chemie und Technologie des Kautschuks und der Guttapercha im Jahre 1918.

G. Wilhelm¹²⁸⁾, Kautschukgewinnung, Regeneration des Kautschuks, Vulkanisation und Kautschukersatzherstellung.

Als wichtigste literarische Neuheit des Jahres 1919 ist schließlich das von C. D. Harries¹²⁹⁾ herausgegebene Buch „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“ zu nennen, das sämtliche vom Verfasser herrührende Arbeiten auf dem Gebiete gesammelt enthält. Die Arbeiten sind nicht chronologisch, sondern nach ihrem logischen oder sachlichen Inhalt geordnet, und außerdem sind auch die wesentlichsten Arbeiten anderer Forscher herangezogen und kritisch betrachtet. So stellt das Buch kurzweg eine Chemie des Kautschuks dar. Dem Kapitel über die künstlichen Kautschukarten ist ein Abschnitt „Historischer Rückblick“ vorangesetzt, der versucht, die Geschichte des synthetischen Kautschuks richtigzustellen.

¹¹⁶⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9907 (1919); C. 1919, IV, 786.

¹¹⁷⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9853 (1919); C. 1919, IV, 785.

¹¹⁸⁾ B. D. Porritt, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 50 (1919); C. 1919, IV, 470.

¹¹⁹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9901 (1919); C. 1919, IV, 786.

¹²⁰⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9911 (1919); C. 1919, IV, 782.

¹²¹⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9907 (1919); C. 1919, IV, 782.

¹²²⁾ J. A. S. Morrison, India Rubber Journ. **57**, 25, 1 (1919); C. 1919, IV, 671.

¹²³⁾ D., Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9715 (1919); C. 1920, II, 132.

¹²⁴⁾ G. H. Hillen, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 293, 301, 309; C. 1919, IV, 1055 u. 1920, II, 132.

¹²⁵⁾ H. P. Stevens, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9738 (1919); C. 1920, II, 132.

¹²⁶⁾ D. F. Twiss, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 47 (1919); C. 1919, III, 491.

¹²⁷⁾ Utz, Gummi-Ztg. **33**, 644, 665, 687 (1919); C. 1919, IV, 414.

¹²⁸⁾ G. Wilhelm, Kunststoffe **9**, 113, 143 (1919); C. 1919, IV, 571.

¹²⁹⁾ Verlag von Julius Springer, Berlin 1919.

¹⁰⁷⁾ Gummi-Ztg. **31**, 791 (1917); C. 1919, II, 503.

¹⁰⁸⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9952 (1919); C. 1919, IV, 1008.

¹⁰⁹⁾ W. C. Schmitz, Gummi-Ztg. **33**, 2 (1918); C. 1920, II, 144.

¹¹⁰⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9967 (1919); C. 1919, IV, 1008.

¹¹¹⁾ A. H. Smith und S. W. Epstein, Journ. Ind. and Eng. Chem. **11**, 33 (1919); C. 1919, IV, 744.

¹¹²⁾ Elmer D. Donaldson, India Rubber Journ. **57**, 25, 2 (1919); C. 1919, IV, 671.

¹¹³⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9856 (1919); C. 1919, IV, 785.

¹¹⁴⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9859 (1919); C. 1919, IV, 786.

¹¹⁵⁾ A. Dubosc, Caoutchouc et Guttapercha **16**, 9860 (1919); C. 1919, IV, 786.

Literatur - Uebersicht.

SB. = Sitzungsbericht. R. = Referat. C. = Chem. Centralblatt.

I. Allgemeine Kapillarphysik.

- Antonoff, G.-N., Oberflächenspannung und chemische Wirkung. (Philosophic. Mag. 38, 417, 1919.)
- Bohlin, H., Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver. (Ann. d. Phys. [4] 61, 421, 1919; C. 1920, I, 665.)
- Compton, A. H., Die nichtmolekulare Struktur der festen Stoffe. (Journ. Franklin-Inst. 185, 745, 1918; C. 1920, I, 598.)
- Dean, R. S., Eine Elektronentheorie der Passivität. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 47, 123, 1919; C. 1920, III, 26.)
- Debye, P., Konzentrationselement und Brown'sche Bewegung. (Physik. Zeitschr. 18, 144, 1918.)
- Die van der Waals'schen Kohäsionskräfte. (Physik. Zeitschr. 21, 178; C. 1920, III, 29.)
- Derieux, I. B., Photoelektrische Effekte bei kleinen Quecksilbertröpfchen. (Physic. Review 11, 276, 1918.)
- Ercolini, G., Monomolekulare Schichten und Oberflächenspannung. (Nuovo Cimento, Pisa 15, 49, 1918.)
- Filehne, W., Das Blau der durch die menschliche Haut schimmernden Venen und das Blau des Himmels. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner]. Physiol. Abt. 1919, 160; C. 1920, III, 2.)
- Fricke, R., Eine thermokinetische Erklärung der gegenseitigen Anziehung kolloider Teilchen. [Eine Möglichkeit zur Erklärung der Gravitation.] (Zeitschr. f. physik. Chem. 95, 441, 1920.)
- Fürth, R., Einige Untersuchungen über die Brown'sche Bewegung isolierter Teilchen. (Ann. d. Physik 53, 177, 1917)
- Hauer, F. v., Bewegung und Ladung kleiner Teilchen im ionisierten elektrischen Feld. (Ann. d. Physik [4] 61, 303, 1920; C. 1920, I, 663.)
- Lawson, R. W., Photophorese. (Nature 103, 514, 1919; C. 1920, III, 431.)
- Lenard, P., mit Beiträgen von W. Weick und H. F. Mayer, Ueber Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger. III. Wanderungsgeschwindigkeit kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien. (Ann. d. Physik [4] 60, 329, 1919; C. 1920, I, 811.)
- Lorenz, R., und W. Eitel, Zur Ableitung der Smoluchowski'schen Formel der örtlichen Teilchen in einem kinetischen Felde. [Bemerkung zu einer früheren Arbeit.] (Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 254, 1920.)
- Metzner, P., Ueber durch rotierende lineare Körper hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen. (Physik. Zeitschr. 20, 536, 1919; C. 1920, I, 861.)
- Procopiu, St., Metallschichten von minimaler Dicke, durch ihre elektromotorische Kraft gemessen. (Compt. rend. 169, 1030, 1919; C. 1920, II, 514.)
- Rayleigh, Lichtstreuung durch Molekularresonanz. (Nature 104, 276, 1919; C. 1920, III, 400.)
- Richards, T. W., und J. W. Shipley, Ueber die Dielektrizitätskonstanten der typischen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, Cyclohexan, Cyclohexanon und Cyclohexanol. (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 2002, 1919; C. 1920, I, 828.)
- Rumpf, E., Ueber die Polarisation in der Geißlerentladung. (Ann. d. Physik [4] 62, 173, 1920; C. 1920, III, 170.)

- Staebling, Ch., Ueber die Radioaktivität des Urans. (Compt. rend. 169, 1036, 1919; C. 1920, I, 520.)
- Stocker, H., Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässrigen Salzlösungen. (Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 149, 1920.)
- Swenson, T., Untersuchungen über lichtelektrische Effekte bei Salzlösungen. (SB. Kemiska Sällskapet, Stockholm, Sitzung vom 9. Feb. 1920; Chem.-Ztg. 44, 403, 1920.)
- Vonwiller, O. U., Bemerkungen über die elastischen Eigenschaften des Selen. (Nature 104, 347, 1919; C. 1920, III, 434.)
- Zwaardemaker u. F. Hogewind, Verstäubungselektrizität und Wasserfallelektrizität. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28, 398, 1920; C. 1920, I, 488.)

II. Allgemeine Kapillarchemie.

- Aloy, J., u. E. Rodier, Ueber die violetten Uranverbindungen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27, 101, 1920; C. 1920, I, 557.)
- Armstrong, E. F., u. T. P. Hilditch, Studien über katalytische Reaktionen an festen Oberflächen I u. II. (Proc. of the Roy. Soc. London, Ser. A, 96, 137, 322, 1919; C. 1920, II, 649.)
- Auerbach, M., Ueber den Schmelzpunkt der Azetylsalzylsäure. (Pharm. Zeitg. 65, 509; C. 1920, IV, 379.)
- Bach, F. de, Bildung und Natur des gräuschwarzen Antimontrisulfids. (Ann. Chim. appl. 12, 143, 1919; C. 1920, III, 74.)
- Mc Bain, J. W., u. J. Kam, Der Einfluß von Salzen auf den Dampfdruck und Dissoziationsgrad der Essigsäure in Lösung. Eine experimentelle Widerlegung der Hypothese, daß neutrale Salze die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen steigern. (Journ. Chem. Soc. London 115, 1332, 1919; C. 1920, I, 667.)
- Theorien der Okklusion und die Sorption des Jods durch Kohle. (Trans. Faraday Soc. 14, 202, 1919; C. 1920, III, 120.)
- Bamberger, M., u. J. Nußbaum, Wasserstoffsperoxyd als Lösungsmittel. [Vorläufige Mitteilung.] (Monatsh. f. Chem. 40, 411, 1920; C. 1920, III, 72.)
- Bancroft, W. D., Vergiftung von Kontaktkatalysatoren. (Transact. of the Amer. Electro Soc. 32, 499, 1917.)
- Theorie der Kontaktkatalyse. (Transact. Amer. Electro Soc. 32, 475, 1917.)
- Bemerkungen über Kontaktkatalyse. (Journ. of physik. Chemistry 22, 433, 1918.)
- Holzkohle vor dem Kriege. III. (Journ. Physic. Chem. 24, 342; C. 1920, IV, 418.)
- Baudisch, O., Neue Anschauungen über die Bedeutung der Neutralsalze als Katalysatoren bei chemischen Reaktionen. (Biochem. Zeitschr. 106, 134, 1920; C. 1920, III, 299.)
- Baxter, G. P., u. J. E. Lansing, Der „Wasserdruck“ einiger hydratisierter Kristalle (Oxalsäure, Strontiumchlorid u. Natriumsulfat). (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 419, 1920.)
- Bellucci, I., Ueber ein Isomeres des roten Blutlaugensalzes. II. (Gazz. chim. ital. 50 [I], 23; C. 1920, III, 42.)

- Beréngi, L., Prüfung der Polangi'schen Theorie der Adsorption. (Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 628, 1920; C. 1920, III, 294.)
- Bigelow, S. L., u. C. S. Robinson, Einige Beobachtungen über osmotischen Druck bei Membranen aus chemisch trägem Material. (Journ. of physic. Chemistry **22**, 99, 153, 1918.)
- Bjerrum, N., u. A. Kirschner, Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, mit einem Anhang über das Goldchlorid. (Det Kong. Danske, 76 Seiten. 1918; C. 1920, I, 415.)
- Studien über Chromrhodanide. (Det kong. Danske, 66 Seiten. 1915; C. 1920, I, 414.)
- Bohart, G. S., u. E. Q. Adams, Einige Aufklärungen über das Verhalten von Holzkohle gegenüber Chlor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 323; C. 1920, IV, 276.)
- Bourion, F., u. A. Sénéchal, Ueber die Entstehung und die magnetischen Eigenschaften von Chromhydrat in alkal. Lösung. (Compt. rend **168**, 59, 89, 1919.)
- Bradford, S. C., Ueber die molekulare Lösungstheorie. (Philos. Magazine [6] **38**, 696; C. 1920, Brenner, C., Beitrag zur Theorie der Farblacke. (Helv. chim. Acta **3**, 90, 1920; C. 1920, II, 628.)
- Briggs, T. R., H. S. Bennett u. H. L. Pierson, Elektrische Endomose. (Journ. physic. Chemistry **22**, 256, 1918.)
- Bronsted, J. N., Ueber die Löslichkeit von Salzen in Salzlösungen. Studien über Löslichkeit. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser **2**, 10, 46 Seiten; C. 1920, I, 402.)
- Untersuchungen über Löslichkeit. I. Die Löslichkeit von Salzen in Salz-Lösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761, 1920.)
- Brown, H. T. Grundlagen der Diffusion. Ihre Analogien und ihre Anwendungen. (Journ. Chemic. Soc. London **113**, 559, 1918.)
- Carson, C. M., Die Zersetzung von Stannochlorid durch Wasser und durch Kaliumhydroxylösungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1969, 1918; C. 1920, I, 728.)
- Chandhari, T., Untersuchungen über die flüssigen Kristalle. (Chemic. News **117**, 269, 1918.)
- Chaney, N. K., Die Aktivierung von Kohle. Ein neuer Gesichtspunkt über die allgemeine Natur der amorphen Kohle, gewonnen aus dem Studium der Abwehrmethoden gegen die in der Kriegsführung verwendeten Giftgase. (Canadian Chem. Journ. **3**; Chem. News **119**, 283, 1919; C. 1920, IV, 151.)
- Cohen, E., u. A. L. Th. Moesveld, Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen. (Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 482; C. 1920, III, 305.)
- Conant, J. B., u. A. A. Cook, Neuer Typus einer Additionsreaktion. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 830, 1920.)
- Cude, H. E., u. G. A. Hulllett, Einige Eigenschaften von Holzkohlen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 391, 1920; C. 1920, IV, 300.)
- Donnan, F. G., u. W. Ed. Garner, Gleichgewichte durch eine Kupferferrocyanid- und eine Amylalkoholmembran. (Journ. Chem. Soc. London **115**, 1313, 1919; C. 1920, I, 668.)
- Die Agglomeration körniger Massen. (Trans. Faraday Soc. **14**, 12, 1919; C. 1920, II, 802.)
- Dummer, E., Diffusion organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln und Prüfung der Stokes'schen Formel. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **109**, 31, 1919; C. 1920, I, 661.)
- Edwards, F., Ueber die Theorie der Oberflächenspannung. (Chemic. News London **118**, 270, 1919.)
- Ephraim, F., u. F. Moser, Ueber die Natur der Nebenvalezen. 24.: Salze mit hohem Ammoniak-Gehalt. (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **53**, 548, 1920.)
- Fielding, W., Kritische Erscheinungen. (Chemic. News **117**, 379, 1918.)
- Firth, J. B., Oberflächenspannung der Gemische von Wasser und Alkohol. (Journ. Chem. Soc. London **117**, 268; C. 1920, IV, 112.)
- Frank, S. B., u. J. R. Withrow, Elektroendomose und die Herstellung fester Alkali-Amalgame. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 671, 1920.)
- Freundlich, H., u. P. Rona, Ueber die Beziehungen zwischen dem elektrokinetischen Potentialsprung und der elektrischen Phasengrenzkraft. (SB. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. Berlin 1920, 397, C. 1920, III, 26.)
- Fricke, R., Ueber die hydrolytische Spaltung der Alkalialuminate und über Methoden zur Hydroxylionenbestimmung von konzentrierten Alkalilaugen. (Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 120; **26**, 129, 1920; C. 1920, I, 852.)
- Frowein, Fr., Ueber Chromiaquotriammine. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **110**, 107, 1919; C. 1920, III, 33.)
- Fuchs, F., Ueber Humussäure. (Chem.-Ztg. **44**, 551; C. 1920, III, 499.)
- Girard, P., Osmose und Ionendiffusion durch eine polarisierte Scheidewand. [Physikalische Beiträge zur Zellernährung.] (Journ. de Chim. physique **17**, 383, 1919; C. 1920, I, 807.)
- Goudriaan, F., Die Natriumzinkate. Gleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}$. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**, 159, 1919; C. 1920, I, 492.)
- Gröger, M., Ueber Bleichromat. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **109**, 226, 1920; C. 1920, III, 176.)
- Gustafson, B., Studien über Sorption von Dämpfen durch Kohle. [Vorläufige Mitteilung.] (Arkiv för Kemi, Min. och. Geol. **7**, Nr. 22, 1919; C. 1920, I, 721.)
- Harkins, W. D., Die Umwandlung der kinetischen Molekularenergie in potentielle Molekularenergie: Das Entropieprinzip und die Molekularassoziation. (Proc. National Acad. Soc. Washington **5**, 539, 1919; C. 1920, III, 222.)
- Kohäsion, innerer Druck, Adhäsion, Spannungskraft, Spannungsenergie, negative Oberflächenenergie und Molekularanziehung. (Proc. National Acad. Soc. Washington **5**, 562, 1919; C. 1920, III, 222.)
- Die Adhäsion zwischen Quecksilber, Wasser und organischen Substanzen und die Fundamentalsätze der Ausbreitung von Flüssigkeiten. (Proc. National Acad. Soc. Washington **5**, 569, 1919; C. 1920, III, 222.)
- G. L. Clark u. L. E. Roberts, Die Orientierung der Moleküle in Oberflächen, Oberflächenenergie, Adsorption und Oberflächenkatalyse. V. Die Adhäsionsarbeit zwischen organischen Flüssigkeiten und Wasser. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 700, 1920; C. 1920, III, 269.)
- u. D. T. Ewing, Ueber scheinbar hohe Drucke infolge Adsorption, über Adsorptionswärme und über die Dichte von Holzkohle für Gasmasken. (Proc. Nat. Acad. Soc. Washington **6**, 49, 1920; C. 1920, IV, 55.)
- Die Wirkungen von Säuren und Basen auf die Beziehungen der Oberflächenenergie des β, δ -Dichloräthylsulfids. [Senfö] (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1977, 1919; C. 1920, I, 817.)

- Harned, H. S., Adsorptionsgeschwindigkeit von Chlorpikrin und Chlorkohlenstoff durch Holzkohle. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 372, 1920.)
- Harrison, W., Aufnahme von Säure durch Wolle. (Journ. Soc. Dyers and Colour **31**, 54, 1918.)
- Hemmings, F. C., u. T. M. Lowry, Die Eigenschaften von Pulvern. I. Teil. Das Zusammenbacken von Salzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 101; C. 1920, IV, 400.)
- Heyrovský, J., Die Elektroaffinität von Aluminium. I. Die Ionisation und Hydrolyse von Aluminiumchlorid. (Journ. Chem. Soc. **117**, 11, 1920; C. 1920, III, 121.)
- Herzfeld, K. F., Ueber Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden. (Physik. Zeitschr. **21**, 28; 61, 1920; C. 1920, I, 545.)
- Iovitchitch, M.-Z., Ueber Chromichromat und über die Formel des Chromhydroxyds (Helv. chim. acta **3**, 40; 46, 1920; C. 1920, I, 607.)
- Jacoby, M., W. v. Kaufmann, A. Lewite u. H. Sallinger, Ueber die angebliche Spaltung der Stärke durch Formaldehyd. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 681; C. 1920, I, 773.)
- Koenig, A. E., Der osmotische Druck von Rohrzuckerlösungen, von Silbernitrat und Lithiumchlorid in Pyridin bei Kautschukmembranen. (Journ. of phys. Chemistry **22**, 461, 1918.)
- Lamb, A. B., u. A. S. Coolidge, Absorptionswärme von Dämpfen bei Holzkohle. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1146, 1920.)
- u. A. T. Larson, Reproduzierbare Berührungspotentiale von Flüssigkeiten: die fließende Berührung. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 229, 1920; C. 1920, III, 4.)
- R. E. Wilson u. N. K. Chaney, Gasmaskenabsorptionsmassen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **11**, 420, 1919; C. 1920, II, 684.)
- Lemon, H. B., Studien über die Adsorption der Gase durch Holzkohle. (Physic. Review **14**, 281, 1919.)
- u. K. Blodgett, Untersuchungen über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle. (Physic. Review **14**, 394, 1919.)
- Lifschitz, I., u. E. Rosenbohm, Studien über Chromophorfunktion. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **19**, 198, 1920; C. 1920, I, 792.)
- Loeb, J., Der Einfluß von Elektrolyten auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kolloidmembranen. (Journ. Gen. Physiol. **1**, 717, 1919; C. 1920, III, 118.)
- Elektrisierung des Wassers und osmotischer Druck. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 87, 1919; C. 1920, III, 119.)
- Einfluß der Konzentration von Elektrolyten auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kolloidmembrane. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 173, 1919; C. 1920, II, 550; III, 119.)
- Ueber die Ursache des Einflusses von Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch Kolloidmembranen. I. (Journ. Gen. Physiol. **2**, 387; C. 1920, III, 26.)
- Einfluß einer geringen Aenderung der Kolloidmembrane auf das Vorzeichen der Elektrisierung des Wassers. (Journ. Gen. Physiol. **3**, 255, 1920; C. 1920, III, 119.)
- Einfluß von Ionen auf die Elektrisierung und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Membrane. (Proc. Nat. Acad. Soc. Washington **5**, 440, 1919; C. 1920, I, 550.)
- Löffler, W., u. K. Spiro, Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionengleichgewicht in Lösungen. (Helv. chim. Acta **2**, 533, 1919; C. 1920, I, 700.)
- Lowry, H. H., u. G. A. Hulett, Untersuchungen über die Adsorption von Holzkohle I. u. II. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1393; 1408, 1920.)
- T. M., u. F. C. Hemmings, Die Eigenschaften der Pulver. I. Das Zusammenbacken der Salze. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 101, 1920.)
- Meissner, F., Ueber den Einfluß der Zerteilung auf die Schmelztemperatur. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **110**, 169, 1920; C. 1920, III, 114.)
- Michaelis, L., Theoretische Untersuchungen über den Dissoziationszustand. II. (Biochem. Zeitschr. **106**, 83, 1920.)
- Theoretische Untersuchungen über den Dissoziationszustand der Ampholyte. I. Die Wirkung einwertiger Ionen bei Vernachlässigung aller kolloiden Erscheinungen. (Biochem. Zeitschr. **103**, 225, 1920.)
- u. P. Rona, Die Adsorbierbarkeit der oberflächenaktiven Stoffe durch verschiedene Adsorptionen, sowie ein Versuch zur Systematik der Adsorptionserscheinungen. (Biochem. Zeitschr. **102**, 268, 1920; C. 1920, III, 69.)
- Moesveld, A. L. Th., Verzögerte Kristallisation übersättigter Lösungen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **28**, 581, 1919; C. 1920, III, 37.)
- Mueller, I., Löslichkeit von Kupferoxydhydrat in Natron und Kali. (Compt. rend. **167**, 779, 1918.)
- Pagliani, St., Ueber die Kompressibilität und Viskosität des Wassers und seiner Lösungen und über seine Polymerisation. (Gazz. chim. ital. **50**, [I], 186; C. 1920, III, 271.)
- Paternò, E., u. A. Mazzucchelli, Ueber Erscheinungen, welche das Mischen von Flüssigkeiten begleiten. (Rend. Soc. Chim. di Roma **1**, [1903]; Gazz. chim. ital. **49** [II], 372; C. 1920, III, 410.)
- Pickles, A., Wirkung von Druck auf Gasadsorption. (Chem. News **121**, 1; C. 1920, III, 397.)
- Polányi, M., Ueber absolute Absättigung der zwischen Atomen und Molekülen wirkenden Anziehungskräfte. (Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 161, 1920.)
- Porter, A. W., Die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten mit wachsender Konzentration. (Trans. Faraday Soc. **15**, 122, 1919; C. 1920, III, 366.)
- Prandtl, W., u. J. Rauchenberger, Ueber die Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung. I. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 843, 1920.)
- Recoura, A., Ueber eine neue komplexe Form des Chromsulfats. (Compt. rend. **169**, 1163, 1919; C. 1920, I, 853.)
- Reychler, A., Studien über die Lösungen. (Journ. de Chim. physique **17**, 209, 1919.)
- Rideal, E. K., Katalytische Hydrogenierung mit geschützten Hydrosolen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 749, 1920.)
- u. H. S. Taylor, Katalyse in Theorie und Praxis. (New York 1920, 8; C. 1920, III, 468.)
- Rona, P. u. L. Michaelis, Das Adsorptionsvermögen der Zellulose; nebst Bemerkungen über die elektrometrische Mikroanalyse des Chlors. (Biochem. Zeitschr. **103**, 19, 1920; C. 1920, III, 7.)
- Rupert, F. F., Die Wirkung der Oberflächenoxydation auf metallische Katalysatoren. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 402, 1920; C. 1920, III, 305.)

- Scheringa, K., Ueber das Absorptionsvermögen verschiedener Kohlearten. (Pharm. Weekblad **57**, 348; C. 1920, IV, 22.)
- Schilow, N., u. L. Lepin, Adsorption als Molekularerscheinung. I. (Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 25, 1920; C. 1920, I, 765.)
- Sheldon, H. H., Aktivierung von Holzkohle. (Proc. Nat. Acad. Soc. Washington **6**, 178; C. 1920, III, 365.)
- Staudinger, H., Ueber Polymerisation. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1073; C. 1920, III, 230.)
- Stern, K., Ueber negative Osmosen und verwandte Erscheinungen. (Ber. d. Deutsch. botan. Ges. **37**, 334, 1919; C. 1920, I, 683.)
- Stockner, H., Die Oberflächenspannung schwingender Flüssigkeitsstrahlen, untersucht an Wasser und wässrigen Salzlösungen. (Zeitschr. f. physik. Chem. **94**, 149, 1920; C. 1916, I, 729; C. 1920, I, 810.)
- Szent-Györgyi, A. v., Eine Methode zur experimentellen Prüfung der Molekulartheorie und der Avogadro-Loschmidt'schen Zahl. (Zeitschr. f. physik. Chem. **95**, 2, 247, 1920.)
- Traube, L., Ueber Balloelektrizität, Molekularkräfte und elektrische Kräfte. (Ann. d. Physik [4] **62**, 165, 1920; C. 1920, III, 170.)
- Tammann, G., Ueber eine farblose Form des Quecksilberjodids. (Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem. **109**, 213, 1920; C. 1920, III, 4.)
- Ueber eine Methode zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes einer Kristallmelle von ihrer Dicke. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **110**, 166, 1920; III, 114.)
- Verkade, P. E., Die Schnelligkeit der Hydratation einiger anhydr. Säuren der Fettsäure-Serie. (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **35**, 78 u. 299, 1915; **36**, 194, 1916.)
- Vesterberg, K. Alb., Ueber Lithiummetasilikatmonohydrat. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **110**, 48, 1920; C. 1920, III, 74.)
- Watkins, S. B., u. H. G. Denham, Autokomplexe in Lösungen von Cuprichlorid und Cupribromid. (Journ. Chem. Soc. London **115**, 1269, 1919; C. 1920, I, 608.)
- Whitmill, C. T., Oberflächenspannung. (Nature **104**, 278, 1919; C. 1920, III, 69.)
- Williams, A. M., Die Adsorptionsisotherme bei geringen Konzentrationen. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **39**, 48, 1919; C. 1920, I, 601.)
- Wilson, J. A., Hydratation als Erklärung der Neutralisatzwirkung. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 715; C. 1920, III, 269.)
- Winter, R. M., u. H. B. Baker, Die Einwirkung des Erhitzens auf das Absorptionsvermögen der Zuckerkohle für Schwefeldioxyd. (Journ. Soc. Chem. London **117**, 319; C. 1920, III, 119.)
- III. Allgemeine Kolloidchemie (Theoretisches, Zusammenfassungen, Systematik, Geschichtliches usw.).*
- Arndt, K., Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Allgemeinverständlich dargestellt. (3. Auflage, Dresden 1919, 80, 53 S.; C. 1920, I, 691.)
- Bancroft, W. D., Grundlinien der Kolloidchemie. I. Adsorption von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen. (Journ. Franklin-Inst. **185**, 29, 1918; C. 1920, I, 601.)
- Grundlinien der Kolloidchemie. II. Adsorption aus Lösungen und Vereinigung. (Journ. Franklin-Inst. **185**, 199, 1918; C. 1920, I, 598.)
- Bancroft, W. D., Grundlinien der Kolloidchemie. III. Darstellung kolloider Lösungen. (Journ. Franklin-Inst. **185**, 373, 1918; C. 1920, I, 598.)
- Born, M., Die Brücke zwischen Chemie und Physik. (Naturwissenschaften **8**, 373; C. 1920, III, 293.)
- Dubosc, A., Studie über die Kolloide. (Caoutchouc et Guttapercha **17**, 10379; C. 1920, III, 170.)
- Färber, Ed., Die Zwischenstufen bei chemischen Umwandlungen. (Naturwissenschaften **8**, 322; C. 1920, III, 113.)
- Freundlich, H., Kapillarchemie. Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. 1909. (Anastatischer Neudruck, Leipzig 1920, gr. 8°, VIII u. 591 S., mit 75 Fig.; C. 1920, III, 68.)
- Henderson, G. G., Die Katalyse in der chemischen Industrie. (Verlag Longmans, Green and Co., London 1919, 202 Seiten.)
- Kindscher, E., Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1918. (Fortschr. d. Chem., Physik und physik. Chem. **16**, 61; C. 1920, III, 170.)
- Lewis, W. C. Mc., Die Eigenschaften des kolloiden Zustandes und ihre Anwendung in der Industrie. (Caoutchouc et Guttapercha **17**, 10261; C. 1920, IV, 17.)
- W. C. Mc C., Systematische physikalische Chemie. Sammlung aus „Textbücher der physikalischen Chemie“, herausgegeben von Sir W. Ramsay. (2. Aufl., Band I, II u. III. Verlag Longmans, Green and Co., London 1918/19.)
- Meinecke, W., Die Größe des Atomes. Umschau **24**, 251; C. 1920, I, 765.)
- Pinkus, A., Die physikalische Chemie im Jahre 1918. (Journ. Chim. physique **17**, 425, 1919.)
- Plimmer, R. H. A., Organische und biochemische praktische Chemie. (636 Seiten, Verlag Longmans, Green and Co., London 1918.)
- Urbain, G., Das Problem der Komplexe in der anorganischen Chemie. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **27**, 81, 1920; C. 1920, I, 597.)
- Vanzetti, L., Die Chemie vom Standpunkte der Kolloide. (Giorn. di Chim. ind. et appl. **1**, 101, 1919. Padua, Univ.; C. 1920, III, 69.)
- Weissenberger, G., Ueber die neue Entwicklung der Kolloidchemie. (Oesterr. Chem.-Ztg. [2] **23**, 37 15/3; C. 1920, III, 69.)
- IV. Spezielle experimentelle Kolloidchemie.*
- Adolf, M., u. E. Spiegel, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXIII. Das Acidalbumin. (Biochem. Zeitschr. **104**, 175, 1920; C. 1920, III, 150.)
- Bach, N., Ausflockende Kräfte einiger Elektrolyte. [Trübungszahl.] (Journ. de Chim. physique **18**, 46; C. 1920, I, 810.)
- Bain, Mc J. W., M. E. Laing u. A. F. Titley, Kolloide Elektrolyte; Seifenlösungen als ein Typus. (Journ. Chem. Soc. London **115**, 1279, 1919; C. 1920, I, 598.)
- u. C. S. Salmon, Kolloide Elektrolyte, Seifenlösungen und ihre Konstitution. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 426, 1920.)
- u. M. Taylor, Der Hydratationsgrad der Teilchen, welche die strukturelle Grundlage des Seifengels bilden; bestimmt durch Versuche über Adsorption und Aussalzung. (Journ. Chem. Soc. London **115**, 1300, 1909; C. 1920, I, 599.)
- Bancroft, W. D., Die Farben der Kolloide. IX. Kolloide Metalle. (Journ. Physical Chem. **23**, 554, 1919; C. 1920, I, 545.)

- Bancroft, W. D., Die Farbe des Wassers. (Chemical News 118, 208, 1919.)
- Bary, P., Metallische Kolloide: Eigenschaften und Herstellung. (Pp. 95, Paris: Dunod, 1920.)
- Die innere Reibung kolloider Lösungen. (Compt. rend. 170, 1388; C. 1920, III, 170.)
- Bergholm, C., u. Y. Björnstaël, Elektrische Doppelbrechung in Kolloiden. (Physik. Zeitschr. 21, 137, 1920; C. 1920, III, 37.)
- Boswell, M. C., u. J. V. Dickson, Die Adsorption von arseniger Säure durch Eisenhydroxyd. (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1793, 1919.)
- Bradford, S. C., Ueber die Theorie der Gele. II. Die Kristallisation der Gelatine. (Biochem. Journ. 14, 91; C. 1920, III, 94.)
- Adsorptionsschichtung in Gelen. III. (Biochem. Journ. 14, 29, 1920; C. 1920, I, 662.)
- Briggs, T. R., u. E. M. C. Hieber, Bemerkung über die Verflüssigung der Gelatine durch Salze. (Journ. Physic. Chem. 24, 74; C. 1920, II, 807.)
- Brinkman, R., u. E. van Dam, Eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonzentration in Ultrafiltraten und anderen eiweißfreien Lösungen. (Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28, 417, 1920; C. 1920, II, 515.)
- Chéneveau, Ch., u. R. Audubert, Ueber die Adsorption trüber Medien. Einfluß von Größe und Teilchenzahl. Dispersion durch innere Diffusion. (Compt. rend. 168, 553; 684, 1919.)
- Ueber einige optische Eigenschaften trüber Medien. (Compt. rend. 170, 728; C. 1920, IV, 62; Ann. de Physique [9] 13, 134; C. 1920, III, 223.)
- Cohn, E. J., Die Beziehung zwischen dem isoelektrischen Punkte eines Globulins und seiner Löslichkeit und seinem Säurebindungsvermögen in Salzlösungen. (Proc. Nat. Acad. soc. Washington 6, 256; C. 1920, III, 460.)
- Duclaux, J., u. E. Wollman, Untersuchungen über die Zellulose und ihre Ester. I. Fraktionierte Fällung der Nitrozellulosen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27, 414; C. 1920, III, 233.)
- Egnér, H., Ueber Viskosität und Ausflockung in größeren Suspensionen. S. B. Kemiska Sällskapet, Stockholm. Sitzung vom 9. Februar 1920. (Chem.-Ztg. 44, 403, 1920.)
- Fernau, A., Ueber Wirkungen der Radiumstrahlung auf Rohrzucker und Agar. (Biochem. Zeitschr. 102, 246, 1920; C. 1920, I, 773.)
- Gans, R., u. R. Calatroni, Die Form ultramikroskopischer Platineteilchen. Ann. der Physik [4] 61, 465, 1920; C. 1920, I, 699.)
- Gavack, J. Mc jr., u. W. A. Patrick, Adsorption von Schwefeldioxyd durch Kieselsäure-Gel. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 946, 1920.)
- Gortner, R. A., Die Goldzahlen von Protalbin und Lysalbinsäure. (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 595, 1920; C. 1920, III, 486.)
- Haas, A. R. C., Die relativen Massen der Proteinanionen und -Kationen. (Journ. of Physic. Chem. 22, 520, 1918.)
- Hall, J. G., Stabilität der Emulsionen in engen Röhren und der Marmor-Apparat für die Anaerobiose. (Journ. of Physic. Chem. 21, 609, 1917.)
- Hissink, D. J., Ueber die Brown'sche Bewegung im Zusammenhang mit dem Mechanismus des Ausflockungsprozesses. (Chem. Weekblad 16, 20, 1919; C. 1920, I, 598.)
- Holmes, H. N., Kieselsäure-Gele. (Journ. of Physic. Chem. 22, 510, 1918.)
- Lenher, V., u. G. M. Bishop, Studien über Seifenlösungen. (Journ. of Physic. Chem. 22, 68, 1918.)
- Lloyd, D. J., Ueber die Quellung der Gelatine in Salzsäure und Natronlauge. (Biochem. Journ. 14, 147; C. 1920, III, 94.)
- Loeb, J., Einfluß der Konzentration von Elektrolyten auf einige physikalische Eigenschaften von Kolloiden und Krystalloiden. (Journ. Gen. Physiol. 2, 273, 1920; C. 1920, III, 25.)
- Amphotere Kolloide. I. Chemischer Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration. (The Journ. of Gen. Physiol. 1, 39, 1918; C. 1920, III, 416.)
- Amphotere Kolloide. II. Volumetrische Untersuchung von Ion-Proteinverbindungen; die Bedeutung des isoelektrischen Punktes für die Reinigung amphoterer Kolloide. (The Journ. of Gen. Physiol. 1, 237, 1918; C. 1920, III, 417.)
- Amphotere Kolloide. III. Chemische Ursache der Einwirkung von Säuren auf die physikalischen Eigenschaften der Gelatine. (The Journ. of Gen. Physiol. 3, 363, 1919; C. 1920, III, 417.)
- Amphotere Kolloide. IV. Der Einfluß der Wertigkeit der Kationen auf die physikalischen Eigenschaften der Gelatine. (The Journ. of Gen. Physiol. 4, 483, 1919; C. 1920, III, 418.)
- Amphotere Kolloide. V. Der Einfluß der Wertigkeit der Anionen auf die physikalischen Eigenschaften der Gelatine. (The Journ. of Gen. Physiol. 5, 559, 1919; C. 1920, III, 418.)
- Mándoki, L., u. M. Polányi, Ursachen der Leitfähigkeit von Kaseinlösungen. (Biochem. Zeitschr. 104, 254, 1920.)
- Mazzucchelli, A., u. D. Vita, Ueber gemischte Kolloide des Fluorkalziums. (Gazz. chim. ital. 50, I, 232; C. 1920, III, 402.)
- Mecklenburg, W., Bemerkung zur Theorie von den Ein- und Vielteilchen. Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde 37, 110, 1919; C. 1920, III, 397.)
- Michaelis, L., u. A. v. Szent-Györgyi, Der Einfluß der Salze auf das Fällungsoptimum des Kaseins. (Biochem. Zeitschr. 103, 178, 1920; C. 1920, III, 93.)
- Mona, A., u. E. Spiegel, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXIII. Das Acidalbumin. (Biochem. Zeitschr. 104, 175, 1920.)
- Mond, R. L., u. Ch. Heberlein, Die Chemie der Burgundmischung. (Journ. Chem. Soc. London 115, 908, 1919; C. 1920, I, 698.)
- Odén, S., Die Struktur der Fällungen. (Svensk. Kem. Tidskr. 5, 74; C. 1920, III, 223; S. B. Kemist-samfundet, Stockholm. Sitzung vom 22. Januar 1920. Chem.-Ztg. 44, 403, 1920.)
- Die Koagulation der Tone und die Schutzwirkung der Humussäure. (Journ. f. Landw. 67, 177, 1919; C. 1920, I, 786.)
- Polányi, M., Studien über Leitfähigkeitserniedrigung und Adsorption durch lyophile Kolloide. (Biochem. Zeitschr. 104, 237, 1920.)
- Posnjak, E., u. H. E. Merwin, Die hydratischen Ferrioxys. (Amer. Journ. Science, Silliman [4] 47, 311, 1919; C. 1920, III, 34.)
- Procopiu, St., Doppelbrechung und Dichroismus des Chlorammoniumdampfes im elektrischen Felde. (Compt. rend. 170, 1445; C. 1920, III, 369.)
- Rayleigh, Lord, Periodische Fällungen. (Philos. Magazine [6] 38, 738, 1919; C. 1920, I, 608.)

- Renz, C., Lichtreaktionen mit Cerdioxyd. (Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem. **110**, 104, 1920.)
- Rona, P., u. P. György, Untersuchungen über Sedimentierung. (Biochem. Zeitschr. **105**, 133, 1920.)
- Rother, F., Ein Versuch zur Demonstration des Rayleigh'schen Gesetzes. (Physik. Zeitschr. **21**, 272, 1920; C. 1920, IV, 424.)
- Schwarz, R., Ueber das Gel der Kieselsäure. (R. 86. Vers. Deutsch. Naturforscher und Aerzte in Bad Nauheim vom 19.—25. September 1920; Chem.-Ztg. **44**, 732, 1920.)
- u. R. Souard, Ammoniumsilikat. III. Die Ammoniumsilikatlösungen. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 1, 1920; C. 1920, I, 724.)
- Sheppard, S. E., Emulgierung durch Adsorption in der Oberfläche Oel-Wasser. (Journ. of phys. Chem. **23**, 634, 1919.)
- Smith, O. M., Die Koagulierung von Tonsuspensionen und Kieselsäure. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 460, 1920; C. 1920, IV, 277.)
- Stiles, W., Das Eindringen von Elektrolyten in Gele. I. Das Eindringen von Natriumchlorid in Silbernitrat enthaltende Agar-Agar gele. (Biochem. Journ. **14**, 58, 1920; C. 1920, I, 664.)
- Thomas, A. W., Emulsionen, Theorie und Praxis. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **15**, 186; C. 1920, II, 785.)
- Durchsicht der Literatur über Emulsionen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 177, 1920; C. 1920, III, 25.)
- Tolman, R. C., L. H. Reyerson, E. B. Vliet, R. H. Gerke u. A. P. Brooks, Beziehungen zwischen Intensität des Tyndallkegels und Konzentration von Suspensionen und Rauch. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 300, 1919.)
- E. B. Vliet, W. Mc G. u. R. H. Dougherty, Das Verschwinden von Rauch in einem geschlossenen Raum. (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 304, 1919.)
- Toporescu, Ueber die Eigentümlichkeit von Ferrioxyniederschlägen, Kalziumoxyd und Magnesiumoxyd mit niederzureißen. (Compt. rend. **170**, 1251; C. 1920, III, 176.)
- Venn, E. C. V., Der Einfluß der Reaktion auf Farbänderungen in Tyrosinlösungen. (Biochem. Journ. **14**, 99; C. 1920.)
- Wagner, R., Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XXIV. Die Fällung von Eiweiß durch Säuren und Laugen. (Biochem. Zeitschr. **104**, 190, 1920; C. 1920, III, 150.)
- Westgren, A., u. J. Reitstötter, Ueber die Koagulation kolloider Lösungen. (Naturwissenschaft. **8**, 277; C. 1920, III, 26.)
- Williams, M., Adsorption von Gold aus kolloiden Lösungen durch Pilze. (Pharm. Weekbl. **57**, 351, 1920.)
- Wilson, J. A., u. W. H. Wilson, Kolloide Phänomen und Adsorptionsgleichungen. (Journ. of the Amer. chem. Soc. **40**, 886, 1918.)
- Zenghelis, C., Ueber die Wirkung sehr fein verteilter Gase. (Compt. rend. **170**, 883; C. 1920, III, 226.)
- u. B. Papaconstantinou, Ueber das kolloide Rhodium. (Compt. rend. **170**, 1058; C. 1920, III, 122.)
- V. Methoden, Apparate, Analyse; mikroskopische Technik; mikrochemische Methoden.
- Arloing, F., u. G. Richard, Auftreten von metachromatischen Körnchen bei den Pseudodiphtheriebazillen. Begünstigende Kulturbedingungen. (Compt. rend. Soc. de Biol. **83**, 401; C. 1920, I, 897.)
- Baudouin, A., u. H. Bénard, Ein neuer Apparat [Mikrokolorimeter und Nephelometer.] (Compt. rend. Soc. de Biol. **83**, 602; C. 1920, IV, 62.)
- Bechhold, H., Untersuchungsmethoden des Instituts für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M. [Klebstoffe]. (Chem.-Ztg. **44**, 461, 1920.)
- Bingham, E. C., u. R. F. Jackson, Normalstoffe zum Kalibrieren von Viskosimetern. (Journ. Franklin-Inst. **183**, 229, 1917; C. 1920, II, 578.)
- Chêneveau, Ch., u. R. Audubert, Ueber ein Nephelometer. (Compt. rend. **170**, 728; C. 1920, IV, 62.)
- Hatschek, E., Prinzipien der technischen Filtration. (Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **39**, 226, 1920.)
- Henle, F., Nachweis von Wasser in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **53**, 719, 1920.)
- Heß, W. R., Viskosimeter mit Temperaturregulierung. (Pflüger's Arch. d. Physiol. **180**, 61, 1920; C. 1920, IV, 158.)
- Hirsch, P., Der Brechungsindex im Dienste der physiologischen Chemie. (R. Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chemiker vom 8.—12. Sept. 1920 in Hannover; Chem.-Ztg. **44**, 691, 1920.)
- Hirschfelder, A. D., u. M. C. Hart, Eine einfache Methode zur Herstellung von Natriumamalgam in Blättchen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 499, 1920; C. 1920, III, 178.)
- Kiplinger, C. C., Oberflächenspannungs-Messer für kleine Flüssigkeitsmengen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 472, 1920.)
- Marie, A., Ueber die Anwendung von Essigester als Fällungsmittel für Eiweißkörper. (Ann. Inst. Pasteur **34**, 159; C. 1920, IV, 3.)
- Menzies, A. W. C., Die Oberflächenkondensationsfehler bei der Messung von Dampfdrucken usw. (Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 978, 1920.)
- Miers, H. A., Aenderung des Refraktionsindizes. (Nature **104**, 334, 1919; C. 1920, III, 299.)
- Moser, L., u. Kittl, Die chemische Analyse mit Membranfiltern. (Chem.-Ztg. **44**, 638, 1920.)
- Plauson, H., Ein neues großtechnisches Verfahren zur Darstellung von kolloiden Dispersionen und seine Zukunftsaussichten für die chemische Industrie. (Chem.-Ztg. **44**, 553, 565, 1920.)
- Schmitt, G., Die großtechnische Ultrafiltration. (Chem.-Ztg. **44**, 657, 669, 1920.)
- Schwarz, R., Die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen mittelst Permanganat. (Chem.-Ztg. **44**, 310; C. 1920, IV, 109.)
- Sellergreen, G., Ueber den Mahlungsprozeß im Holländer. (Papierfabr. **18**, 594; C. 1920, IV, 416.)
- Sheppard, S. E., Neuer Turbidimeter für Lösungen von Gelatine, Zellulose und Firnissen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. **12**, 167, 1920; C. 1920, IV, 46.)
- Speedy, A., Das Erweichen plastischer Massen bestimmt mit dem Widerstandsmesser nach Widney und graphisch ausgedrückt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, 18; C. 1920, II, 784.)
- Tizard, H. Th., u. J. R. H. Whiston, Der Einfluß einer Temperaturänderung auf die Farbumschläge von Methylorange und auf die Genauigkeit von

- Titrationen. (Journ. Chem. Soc. London 117, 150; C. 1920, II, 790.)
- Troyman, F., Aenderungen des Refraktionsindex. (Nature 104, 315. Ausführl. Referat s. Physikal. Ber. 1, 296; C. 1920, III, 299.)
- Windisch, W., u. W. Dietrich, Titrationen mit oberflächenaktiven Stoffen als Indikator. IV. Mitteilung. Ueber Puffersysteme in physiologischen Flüssigkeiten (Würze und Bier) unter Verwendung oberflächenaktiver Stoffe als Indikatoren. (Biochem. Zeitschr. 106, 92, 1920.)
- VI. Kosmische Physik.*
- Bancroft, W. D., Hagel und Staub. (Journ. of phys. Chem. 22, 385, 1918.)
- Schmauß, A., Die Chemie des Nebels, der Wolken und des Regens. (Umschau 24, 61; Bayr. Ind.- u. Gewerbeblatt 106, 103; C. 1920, I, 560.)
- VII. Mineralogie und Agrikulturchemie.*
- Edge, A. B., Kieselsinster aus Lustleigh, Devon. (Mineral. Magazine 19, 10, 1920; C. 1920, III, 125.)
- Fischer, R., Mikroskopische Bleibäume. (Apoth.-Ztg. 35, 20, 1920.)
- Friedel, G., Zu der Mitteilung des Herrn C. Viola über die Gesetze von Hauy und Curie. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41, 196, 1918; C. 1920, I, 796.)
- Gaubert, P., Künstliche Färbung der schraubenförmig eingerollten Sphärolithe und Unterscheidung der polymorphen Modifikationen durch die erworbene Färbung. (Bull. Soc. franç. Minéral. 41, 198, 1918; C. 1920, I, 410.)
- Grosspietsch, O., Ein Tonerdephosphat von Arsit bei Jakubeny [Bukowina]. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1919, 149, 1919; C. 1920, III, 77.)
- Hallimond, A. F., Meta Torbernit I, seine physikalischen Eigenschaften und seine Beziehung zu Torbernit. (Mineral. Magazine 19, 43; C. 1920, III, 371.)
- Hasenbäumer, L., Kolorimetrische Bestimmung der Bodensäure. (Landw. Vers.-Stat. 95, 106; C. 1920, IV, 85.)
- Hohenstein, V., Die ostdeutsche Schwarzerde (Tschernosem) mit kurzen Bemerkungen über die ostdeutsche Braunerde. (Intern. Mitteil. f. Bodenkunde 9, 1, 125, 1919; C. 1920, I, 808.)
- Kalb, G., Herrscht Zufall oder Gesetz beim Festwachsen der Kristalle auf ihrer Unterlage? (Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1920, 65, 1920; C. 1920, III, 76.)
- Keppeler, G., Technische Moorprobleme. (R. Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chemiker vom 8. - 12. Sept. 1920 in Hannover; Chem.-Ztg. 44, 679, 1920.)
- Bestimmung des Vertorfungsgrades von Moor- und Torfproben. (Sep. aus Heft I, 1920, der Mitteil. d. Ver. zur Förderung der Moorkultur im Deutsch. Reiche, Berlin; C. 1920, II, 548.)
- King, B. A., Die Beziehungen zwischen Boden und seinem Wassergehalt. (Journ. of Agric. Science 10, I, 44; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. 1, 522; C. 1920, III, 323.)
- Knight, H. G., Azidität und Azidimetrie von Böden. I. Untersuchungen über die Methode von Hopkins und Pettit zur Bestimmung der Bodenazidität. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 340, 1920; C. 1920, IV, 285.)
- Lessing, R., Das Verhalten der Bestandteile gestreifter bituminöser Kohlen beim Verkoken. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle. (Journ. Chem. Soc. London 117, 247; C. 1920, IV, 198.)
- Melin, E., u. S. Odén, Kolorimetrische Untersuchungen über Humus und Humifizierung. (Intern. Mitteil. f. Bodenkunde 9, 391; C. 1920, IV, 285.)
- Minssen, H., Untersuchungen über das Bindungsvermögen der Torfstreu für Stickstoff in Form von Jauche bzw. Ammoniak. (Mitteil. d. Ver. f. Moorkultur im Deutsch. Reiche 37, 63, 197, 217; Zentralbl. f. Agric. Chem. 48, 462, 1919; C. 1920, IV, 84.)
- Niggli, P., Beziehungen zwischen Wachstumsformen und Struktur der Kristalle. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 110, 55, 1920; C. 1920, III, 76.)
- Odén, S., Die automatisch registrierende Apparatur zur mechanischen Bodenanalyse und einige damit ausgeführte agrogeologische Untersuchungen. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 9, 301; C. 1920, IV, 284.)
- u. A. Reuterskiöld, Die Einwirkung von Salzsäure auf Tone und Mineralkörner. I. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 9, 343; C. 1920, IV, 284.)
- Zur Frage der Azidität von Humusböden und deren Bestimmung. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 9, 361; C. 1920, IV, 285.)
- Osugi, S., u. T. Uetsuki, Untersuchungen über die Azidität des Sauermineralbodens. I. (Ber. d. Oehara Inst. f. landwirtschaftl. Forsch. 1, 27, 1916; C. 1920, III, 395.)
- Pratolongo, U., Physikalisch-chemische Studien über die Bodenart. Die Funktion der Kolloide im Erdboden und die davon abhängigen Eigentümlichkeiten. (Staz. sperim. agrar. ital. 53, 5, 1919; C. 1920, IV, 365.)
- Rothe, O., Herstellung mikroskopischer Bleibäume. (Apoth.-Ztg. 34, 437, 1919.)
- Rothmund, V., u. G. Kornfeld, Bemerkung zur Abhandlung von A. Günther-Schulze über das Leitvermögen von Permutitgemischen. (Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 111, 76; C. 1920, III, 295.)
- Stutzer, O., Ueber einige auf Druck und Zerrung zurückzuführende Strukturen, Verbandsverhältnisse und Absonderungsformen von Kohle. (Glückauf 56, 389; C. 1920, III, 180.)
- Tacke, Tagesfragen auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Erforschung und der landwirtschaftlichen Verwertung der Moore. (R. Hauptvers. d. Ver. Deutsch. Chemiker vom 8. - 12. Sept. 1920 in Hannover; Chem.-Ztg. 44, 678, 1920.)
- Thiessen, R., Vorkommen und Entstehung von feinverteilten Schwefelverbindungen in der Kohle. (Bull. Amer. Inst. Min. Engin. 1919, 2431; C. 1920, I, 410.)
- Tideswell, F. V., u. R. V. Wheeler, Die Oxydation der Kohle. (Journ. Chem. Soc. London 115, 895, 1919; C. 1920, II, 769.)
- Eine chemische Untersuchung der gestreiften bituminösen Kohle. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kohle. (Journ. Chem. Soc. London 115, 619, 1919; C. 1920, IV, 197.)
- Zwieg, W., Die Anfärbung der Mineralien und Gesteine mit anorganischen und organischen Farbstoffen. (Sprechsaal 53, 169, 183; C. 1920, IV, 61.)

Referate.

Arbeiten technischen Inhalts.

b) Metallurgie.

Oberhoffer, P., u. W. Oertel, **Die Rekristallisation des Eisens.** (Stahl und Eisen 1919, 1061.)

Die Härte des rekristallisierten Eisens scheint unabhängig von der Korngröße zu sein. R. E. Lg.

Schmitz, F., **Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit der chemischen Einflüsse der Gase auf Eisen und seine Verbindungen mit Nichtmetallen bei höheren Temperaturen.** (Stahl und Eisen 1919, 373, 406.)

In H-Atmosphäre bei höherer Temperatur diffundieren C und ebenso Si, ohne daß sie vorher in Gasform übergehen, in festes Fe hinein. R. E. Lg.

Vageler, P., **Die Schwimmaufbereitung vom Standpunkt der Kolloidchemie.** (Metall und Erz 17, 113, 1920.)

Nur im allgemeinen kann auf diese wichtige Auseinandersetzung der Kolloidchemie mit den Problemen der Flotation hingewiesen werden. Drei Arten der Flotation sind zu unterscheiden: I. Die Filmverfahren (Wood, Macquisten) bringen durch besondere Gestaltung des Eintrages usw. die Erzteilchen in Berührung mit der Trübeoberfläche, wo sie zu einem Häutchen (Film) sich sammelnd im Gegensatz zu den Gangeilchen schwimmend bleiben. II. Beim Oelaufliebverfahren werden oft gleiche Mengen Oel und Reinerz verwendet (Robson). Die Erzpartikel sammeln sich oben in Oeltropfen. — Beide Verfahren werden jetzt verdrängt durch: III. Unter ständiger Verringerung von Oel u. a. werden Gasblasen durch die Trübe geschickt (Elmoore, Sulmann, Hoover u. a.).

I ist auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen. II beruht auf der größeren Adsorbierbarkeit des Oels an den fraglichen Erzen. Auch das besondere Verfahren von Cattermole, bei welchem eine Ueberlastung von Oeltropfen durch angelagerte Erzpartikel eine selektive Sedimentation bedingt, ist hierauf zurückzuführen und nicht auf Koagulation der Erzteilchen durch das Oel, wie man es bisher glaubte. Viel eher ist diese Erscheinung mit gerade dem Gegenteil zu vergleichen, nämlich mit der Schutzkolloidwirkung.

III. „Es siegt beim zufälligen, durch gründliche Rührung oder Einblasen von Luft beförderten Zusammentreffen von Bestandteilen des Systems einfach die größere Molekularkraft, die letzten Endes elektrischer oder elektromagnetischer Natur ist. Die vorhandenen H-Ionen und sonstigen Kationen neutralisieren sofort die negativen Ladungen der Gangeilchen und beschleunigen dadurch deren Absatz. Gleichzeitig verhindern sie die Bildung von Sekundärteilchen aus Gangart und Erz. Die so freigelegten Erzteilchen finden Gelegenheit, sich adsorptiv mit Oel zu überziehen, wodurch gleichzeitig ihre Absatzgeschwindigkeit ein wenig vermindert wird.“

Die Anwendung der Flotation könnte verhüten, „daß alljährlich Millionen Tonnen von Erz der deutschen Metallwirtschaft verloren gehen, die durch die mechanische Aufbereitung nicht mehr erfaßt werden konnten. Es bedeutet ferner die Möglichkeit der Nutzung aller der Millionen Tonnen von Erzen, die als lästiger Abfall von Jahrzehnten heute auf den Halden und in den Bergen der deutschen Bergwerke ruhen.“ R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe.

Nieuwenburg, C. J. van, **Quantitative Untersuchungen über den Angriff von Natriumhydroxyd auf resistentes Glas.** (Chem. Weekbl. 14, 1034, 1917.)

Umrühren der Flüssigkeit bedingt keine Beschleunigung. Es handelt sich um eine Diffusion der Säure in der Glasphase nach der alkalischen Lösung hin. Andererseits diffundieren NaOH-Moleküle oder OH-Ionen in das Glas hinein. R. E. Lg.

d) Photographie.

Chargois, A., **Eine Warnung vor der Verwendung von Formaldehyd bei der Entwicklung in den Tropen.** (Brit. Journ. of Photogr. 66, 747, 1920.)

In 20jähriger Erfahrung bewährte sich das bekannte Härungsverfahren sehr gut. Bei sehr langem Aufbewahren zersprang jedoch die Gelatineschicht der Negative zu einem feinen Mosaik infolge der starken Gerbung und konnte nun als Pulver von der Platte gerieben werden. R. E. Lg.

Clavel, L., **Die Regenerierung von alten Films.** (Caoutchouc et Guttapercha 1919, 10077.)

Zuerst wird von den alten Kinofilms die Bildschicht aufgeweicht durch 40° warme zehnprozentige HCl oder H₃PO₄. Oder durch gelatinelösende Fermente. Ein Bürst- und ein Wringapparat entfernen dann die Gelatine. Vor dem neuen Emulsionsauftrag präpariert man die gereinigten Films vor mit einer Lösung von Zelluloid in Azeton. R. E. Lg.

Ganga, R., **Wissenschaft und Technik der Photographie.** (Phot. Ind. 1919, 682.)

Seit etwa vier Jahrzehnten werden die weniger dispersen AgBr-Teilchen aus photographischen Emulsionen entfernt, indem man letztere durch weiches Leder hindurchpreßt. Also eine Art Ultrafiltration. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Anonym, **Künstliche Eisblumen.** (Pharmaz. Ztg. 64, 207, 1919.)

Ein Verfahren, welches die ungeheure Gewalt der trocknenden Gelatine (Entquellung) offenbart: Eine Glasplatte wird mit mittelfeinem Schmirgelpulver einseitig matt gerieben. Auf die lauwarme wagerechte Platte wird eine dicke Lage Tischlerleim gestrichen und getrocknet. Die trockene Leimschicht soll Postkartendicke haben. Dann wird sie in die Nähe des Ofens gebracht. Der sich zusammenziehende Leim reißt dünne Fetzen in Eisblumenform aus der Glasoberfläche heraus. Deren Form ist abhängig vom Mattierungsgrad. R. E. Lg.

Parkert, O., **Klebstoffe für verschiedene Stoffe.** (Chem.-Techn. Fabrikant. 16, 211, 1919.)

Für das nur schwierig haltbar zu leimende Horn: Schellack blond in Weingeist gelöst und bis zur Entstellung eines Breis mit Kopalfirnis versetzt. Die Flächen müssen vorher etwas aufgeraut worden sein. Bei Verwendung von russischem Leim muß man eine Tanninhärtung vornehmen. — Für Perlmutter: 4 Teile Hausenblase, 1 Teil Ammoniakgummi, 2 Teile Kolophon. Oder ein Gemisch von spirituöser Kolophonlösung und Gelatinelösung. — Für Steinnuß: ein mit Schellacklösung versetzter Kaseinkitt. — Für Galalith: Kaseileim mit nachfolgender Formaldehydhärtung. — Für Bakelit und andere Phenolharzmassen: Resinitlack.

Oder eine Lösung von 10 Teilen Parakautschuk in 8 Teilen Chloroform mit Kopal als Füllmittel.

R. E. Lg.

Tennant-Woods, L., **Eine Wirkung des Frostes auf feuchte Gelatine.** (Brit. Journ. of Photogr. 67, 27, 1920.)

Eine ältere Beobachtung: Formung der Gelatineschicht einer photographischen Platte durch den Frost. Jetzt empfiehlt Scientific American das Verfahren zur Dekoration von Vasen. Getrocknet wird die gefrorene Schicht durch Baden in Alkohol. Dann Lackieren mit alkoholischer Schellacklösung.

R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Bs., **Imprägnieren von Taft und verwandten Geweben.** (Appretur-Ztg. 17, 2, 10, 1920.)

Alte Gewebe müssen erst mit alkaliarmer Seife gewaschen werden. Glänzendmachen durch Eintauchen in eine zuckerhaltige Gelatinelösung. Wasserdichtmachen mit einer Lösung von 60 g Paraffin und 30 g Stearinsäure in 175 g Benzin. Das Gewebe kann wasserdicht gemacht werden durch Tränken mit einer Lösung von 100 g Kautschuk in 500 ccm Benzol und 200 ccm Alkohol.

R. E. Lg.

Kasper, O., **Zur Herstellung eines neuen Kunsthornmaterials.** (Kunststoffe 10, 82, 1920.)

Man mischt 100 Teile Rinderblutserum mit 25 Teilen Ameisensäure und 20—30 Teile Trioxymethylen, setzt 85 Teile Phenol und in Wasser angerührtes Natriumsuperoxyd vorsichtig zu, bis die Reaktion schwach alkalisch geworden ist. Schließlich dazu 10 Teile Natriumsulfid. Mehrstündiges Erhitzen in den Formen. Statt des Phenols kann man eine boraxhaltige Kaseinlösung verwenden. Man muß dann aber die Sprödigkeit der Masse durch Zusatz von Rizinusöl mindern.

R. E. Lg.

k) Seifen, Oele, Harze, Schmiermittel usw.

Anonym, **Zur Herstellung eines einfachen Metallreinigungsmittels.** (Kunststoffe 10, 70, 1920.)

Mischung einer alkoholischen NaOH-Lösung mit Paraffin. Der Aufstrich hinterläßt eine hauchdünne Paraffinschicht und ist rostschützend.

R. E. Lg.

Anonym, **Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mineralölen.** (Dingl. Polyt. Journ. 101, 88, 1920.)

Bisher setzte man dafür Pflanzenöle zu. Als viel besser hat sich in der englischen Marine ein Zusatz von Fettsäure erwiesen.

R. E. Lg.

Fischer, M. H., und M. O. Hooker, **Kolloidchemische Studien an Seifen. IV. Ueber die Reaktionen von Seifen mit Indikatoren.** (Chem. Engin. 27, 271, 1919.)

Der untere Teil eines Reagensglases wird gefüllt mit einer 30prozentigen Lösung von reinem Natriumoleinat. Bei Zusatz von Phenolphthalein bleibt sie farblos. Durch Ueberschichten mit Wasser führt man aber (infolge Hydrolyse der Seife) eine Rötung herbei. Je nach dem Wassergehalt zeigt also der Indikator Verschiedenes an. Ähnlich ist es in den Organismen: Feste Gewebe verhalten sich meist wie die konzentrierte Seifenlösung, Körperflüssigkeiten dagegen meist wie die verdünntere Seifenlösung.

R. E. Lg.

Frank, F., **Technisches und Wirtschaftliches zum Schmiermittelgebiet.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 374, 1919; Chem.-Ztg. 43, 594, 1919.)

Sucht aufzuräumen mit dem Vorurteil, daß unter allen Umständen die höhere Viskosität eines Oels eine höhere Schmierfähigkeit gewähre. Für Groß-

kraftmaschinen braucht man nicht Oele von 7 oder 8 Englergraden. Man kommt aus mit 3 und 4°. Bei Turbinenölen ist die Viskosität fast vollkommen gleichgültig. Nur sollte sie nicht unter 3° sein. Aber hierfür müssen die Oele möglichst so gereinigt sein, daß sie nicht mit dem Wasser emulgieren.

R. E. Lg.

Goldschmidt, Th., **Glykol als Fleckenentfernungsmittel.** (Drogisten-Ztg. 45, 472, 1919.)

Nach einem patentierten Verfahren läßt sich das Glycerinersatzmittel Glykol zur Entfernung von Fett-, Kaffee-, Schokolade- und anderen Flecken aus Zeug benutzen.

R. E. Lg.

Hayes, F. A., **Ueber die Eigenschaften von Reinigungs- und Walkseifen.** (Seife 5, 315, 1920.)

Bestätigung, daß es sich nicht um die Wirkung des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis handeln kann. Emulgierfähigkeit (auch für Mineralöle) und Brown'sche Bewegung sind von Bedeutung. — Das beste Schmiermittel beim Filzen der Wolle ist eine gute Seife. Sie muß die Fasern mit einem Häutchen überziehen, welches auch unter Druck an seiner Stelle bleibt. Die Seife darf nicht zu leicht schäumen, daß die Fasern sich wälzen oder das Häutchen weggleitet. Sie muß bei der Walktemperatur eine gewisse Viskosität halten und sich nach dem Walken leicht entfernen lassen.

R. E. Lg.

Nord, F. F., **Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Fetten mit Palladium.** (Zeitschr. f. angew. Chem. 32 [I], 305, 1919.)

Dabei wurden den Lösungen der zu reduzierenden Stoffe kleine Mengen von Palladiumchlorür und ein Schutzkolloid zugesetzt, welches die Reduktion in saurer Lösung gestattet (Gummiarabikum oder Tragant) und darauf Wasserstoff einwirken gelassen. Bei den Fetten trat die Ausflockung des kolloiden Pd bei höherer Temperatur oft ein. Kamper ließ sich in salzsaurer Lösung auch ohne Schutzkolloid reduzieren. Das Gummiarabikum (weniger gut Tragant) dient hierbei gleichzeitig als Emulgierungsmittel für die Fette.

R. E. Lg.

Pomeranz, H., **Die Bedeutung des Montanwachses für die Schmiermitteltechnik.** (Kunststoffe 10, 85, 1920.)

Verseiftes Montanwachs verleiht schon in einer Mischung 1:7 einem Mineralöl feste Konsistenz, so daß die Masse erst bei 80° zu tropfen anfängt. Das eigentliche Schmiermittel bleibt das Mineralöl. Das darin gelöste Verdickungsmittel hat nur den Zweck, das flüssige Oel bei der Reibung und Erwärmung der Flächen nicht ausfließen zu lassen.

R. E. Lg.

Schoch, E. P., **Ozokerit vom Thrall-Oelfeld.** (Bull. of the Univ. of Texas 66, 79, 1916.)

Zur Reinigung des dunkelbraunen Ozokerits wurde derselbe mit 18 Proz. seines Gewichts konzentrierter H_2SO_4 bei 180—200° so lange behandelt, bis die SO_2 -Entwicklung aufhörte. Dann Mischung mit Tierkohle und gereinigten Sägespänen und Extraktion des abgekühlten Materials mit Gasolin.

R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Hofmeister, F., **Zur Kenntnis der alkaloidischen Bestandteile der Reiskleie.** (Biochem. Zeitschr. 103, 218, 1920.)

Die zur Erforschung der Ursache der Beriberi-Erkrankung so wichtige Extraktion des Antineuritins aus der Reiskleie wird nach Angabe verschiedener Forscher sehr durch Adsorption erschwert. Bei der Darstellung des von Hofmeister gefundenen „Oridins“ war diese Schwierigkeit vermieden. Jedoch

ist es noch sehr zweifelhaft, ob dieses das gesuchte Antineuritin wirklich ist. R. E. Lg.

Anonym, **Schnell zerfallende Tabletten.** (Pharm. Ztg. 66, 49, 1920.)

Durch Zusatz von 1–2 Proz. Caragheenmoos oder 5–10 Proz. Stärkemehl oder auch von 5–10 Proz. Magnesiumsuperoxyd. (Bei den Gelonidatabletten wird nach einem patentierten Verfahren Trioxymethylen-gelatine als Quellungsmittel zugesetzt.) R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Die Polysaccharide. Von Hans Pringsheim. (Berlin 1919, Julius Springer.) 108 S. Preis M. 9,—.

Das Buch erscheint insofern bemerkenswert, als der Berichterstatte trotz eifrigen Suchens nicht einmal das Wort „kolloid“ gefunden hat. Es ist daher auch nicht verwunderlich, wenn man über die Fülle von kolloidchemischen Erkenntnissen, wie sie z. B. die Arbeiten von Macquenne, Fouard und besonders M. Samec gebracht haben, nichts in dem Buche findet. Freilich meint der Verfasser im Vorwort, daß der Wert des Büchleins „ebenso sehr in dem, was weggelassen, wie in dem, was geschrieben wurde, bestehen soll“. Ueber den Wert des Verzihts gerade auf die kolloidchemische Seite in einem neuen Buch über Stärke, Zellulose usw. kann man allerdings sehr anderer Meinung sein. Wo. O.

Schwankungsercheinungen in der Physik. Von R. Fürth. (Braunschweig 1920, Friedr. Vieweg.) Sammlung Vieweg. Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 48. 93 S. Preis M. 4,50 und Teuerungszuschlag.

Den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ ist bekannt, zu welch wichtigen, namentlich quantitativen Folgerungen die Anwendung von Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung in manchen Gebieten der Kolloidphysik geführt hat. Es sei an Einstein's und Smoluchowski's Theorie der Brown'schen Bewegung, an die Koagulationstheorie des letzteren Forschers usw. erinnert. Vorliegende Schrift gibt einen geschickten und gedrängten Ueberblick über diese und verwandte Fragen unter besonderer Hervorhebung der mathematischen und physikalisch-theoretischen Seite. Entsprechend dem Gebrauch vieler mathematischer Physiker kommen Experimente für den Verfasser hauptsächlich zur Bestätigung der entwickelten Theorien in Frage. Finden sich solche Bestätigungen, so ist die Theorie und der theoretische Physiker in der Regel befriedigt. Die Frage: Sind die Erscheinungen für die Theorie oder ist die Theorie für die Erscheinungen da? wird von vielen dieser Forscher durchaus im ersten Sinne beantwortet.

Niemand kann heute zweifeln, daß im Gebiete der Molekularkinetik und in ihren Anwendungen wie in der Theorie der Brown'schen Bewegung diese Methodik überaus fruchtbar gewesen ist. Trotz aller Bewunderung spürt aber der Berichterstatte ein deutliches logisches Unbehagen, wenn er z. B. folgende Sätze liest: „Unter anderen hat Frl. Kornfeld an unterkühlten Schmelzen von Salol, das eine große Neigung zur Unterkühlung besitzt, Beobachtungen in der Art angestellt, daß die Substanz in eine große Zahl von Röhren eingeschlossen, auf konstanter Temperatur unter dem Schmelzpunkt gehalten und abgezählt wurde, wie häufig es vorkommt, daß während der Beobachtungsdauer ein individuelles Röhchen ein-, zwei- oder mehrmal auskristallisiert. Anderer-

seits wurden in einen Beutel so viel Nummern getan, als Röhren vorhanden waren, eine bestimmte Anzahl von zufälligen Zügen gemacht und beobachtet, wie häufig es vorkommt, daß eine bestimmte Nummer ein-, zwei- oder dreimal gezogen wird. Die Uebereinstimmung der so gefundenen Häufigkeiten ist recht gut, was also für die Auffassung zu sprechen scheint, diese Ueberschreitungserscheinungen im statistischen Sinne zu deuten.“ (S. 68.) Hier kann der Berichterstatte nicht mitgehen: Die Tatsache, daß die Häufigkeit irgendeiner noch unerklärten Erscheinung einem statistischen Gesetz entspricht, vermag der Berichterstatte durchaus nicht als eine „Erklärung“ dieser Erscheinung anzusehen. Die Naturwissenschaft wäre eine zwar mühsame, im Grunde aber doch sehr einfache Disziplin, wenn man ihre Probleme nur durch Abzählen lösen könnte. Es ist was Anderes, wenn Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung angewandt werden auf Probleme, wie das der Brown'schen Bewegung, in denen in der Tat ungeheure Zahlen von Einzelvorgängen wie Molekelstöße usw. die Hauptrolle spielen. Hier vermag der Berichterstatte einzusehen, daß das reale Resultat das Ergebnis von „Schwankungsercheinungen“ und ihren Gesetzen ist. Bei der Frage nach den Gründen für den verschiedenen Wert der metastabilen Grenze unterkühlter Schmelzen führen aber solche Betrachtungen seiner Meinung nach nur zu Scheinerklärungen. Es ist durchaus möglich, daß wir z. B. einmal finden werden, daß die Auslösung durch eine ganz bestimmte physikalische Beschaffenheit des Glases, z. B. durch Rauigkeit der Oberfläche usw. bestimmt wird. Dann hätten wir eine „kausale“ Erklärung des Phänomens und die statistische wäre gegenstandslos. Es besteht aber die Gefahr, daß wir uns durch die quantitativen Möglichkeiten, welche die Statistik bietet, davon abhalten lassen, nach solchen kausalen Gründen zu suchen. Es ist freilich auch z. B. in M. v. Smoluchowski's Koagulationstheorie nicht viel anders. Die Annahme, daß kolloide Teilchen bei bestimmtem Abstände sich anziehen, ist eine Voraussetzung der Theorie, die selbst erst wieder der Erklärung, und zwar der kausalen Erklärung bedarf. Obiges Beispiel scheint dem Berichterstatte als ein besonders deutlicher Hinweis dafür, daß diese so überaus erfolgreiche Methodik auch übertrieben oder an falschen Objekten angewendet werden kann. J. B. Stallo meinte zu einer Zeit, als es noch keine experimentelle Atomistik gab, daß man Erscheinungen nicht damit erklärt, daß man sie verkleinert; in der Tat wissen wir ja jetzt, daß nicht die Kleinheit, sondern die ungeheuer komplizierte Struktur des Atoms selbst die Rätsel der Materie birgt. Angesichts der starken Entwicklung statistischer Methoden in der Physik kann man aber auch meinen, daß Erscheinungen ebensowenig allein dadurch erklärt werden, daß man sie multipliziert, d. h. zu Objekten von statistischen Betrachtungen macht.

Uebrigens hat, wenn sich der Berichterstatte recht erinnert, schon L. Pfaundler vor vielen Jahren Uebersättigungsercheinungen vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung behandelt, was im vorliegenden Buche nicht erwähnt wird. Ebenfalls ist die erste Prüfung der von M. v. Smoluchowski für die kritischen Trübungen aufgestellten Gesetzmäßigkeit an binären Flüssigkeitsgemischen schon von Wo. Ostwald 1911 vorgenommen worden, und zwar an leicht zugänglicher Stelle (Ann. d. Phys. 36, 848).

Schließlich noch ein Wort zu den Erörterungen des Verfassers über das Verhältnis von Energetik und Atomistik im Einleitungskapitel. Der Berichterstatter glaubt sicher zu sein, daß der Verfasser niemals (ebensowenig wie zahlreiche seiner engeren Fachgenossen) ein authentisches Werk über Energetik z. B. von Wilhelm Ostwald gelesen hat. Es wäre ihm sonst bekannt, daß ein Gegensatz zwischen Energetik und experimenteller Atomistik weder jemals bestanden hat, noch auch in Zukunft möglich ist.

Die Schrift ist sehr interessant und sei den Lesern der „Kolloid-Zeitschrift“ durchaus empfohlen. Wo. O.

Photographische Chemie. Von R. Ed. Liesegang. Vierte Auflage. (Leipzig 1920, Ed. Liesegang's Verlag, M. Eger.) 125 Seiten. M. 7,—.

Dr. Karl Kieser, welcher schon die vorletzte Auflage bearbeitet hatte, hat auch hier die allgemeinverständliche Sprache beibehalten. Von den zahlreichen kolloidchemischen Bemerkungen sei eine wiedergegeben: „Gereiftes grobkörniges Chlorsilber wird von Fluoreszein kräftig sensibilisiert. Bei einem Versuch zeigte sich, daß 1 g AgCl nur 0,03 mg Farbstoff aufgenommen hatte. Die Korngröße des AgCl betrug im Mittel 2,5 Tausendstel Millimeter, woraus sich eine Gesamtoberfläche von nicht weniger als 40000 qcm für die Körner eines Grammes ergab. Auf dieser großen Oberfläche verteilen sich die 0,03 mg Farbstoff, und sie sind trotz dieser unglaublichen Verteilung noch wirksam.“ R. E. Lg.

Das Weltbild der Relativitätstheorie. Von Harry Schmidt. (Hamburg, Paul Hartung.)

So überaus reich an geschichtlichen und physikalischen Einfällen ist dieses Buch, daß sich ein alphabetisches Inhaltsverzeichnis lohnte hätte. Nicht nur zum späteren Nachschlagen, sondern auch für den, der das Buch nicht in einem Atemzuge ganz bewältigt. Der Teufel Mathematik ist durch den Beelzebub der vielen Gedankenexperimente vertrieben. Aber wer getreu allen Anforderungen folgt, wird von dem Buche hohen Nutzen haben. Er lernt schließlich nicht nur Einstein und Minkowski, sondern auch Newton kennen. Beachtenswert ist vor allem die klare Unterscheidung von Problemstellung, Prinzipien und Folgerungen. Vielleicht empfiehlt es sich späterhin von der heuristischen Darstellung abzusehen und zu gliedern: Voraussetzung, Behauptung, Beweis (wie einst in Quarta), und erst nachher zu fragen: wie kam man darauf? Dann könnte es nicht vorkommen, daß z. B. ein Philosoph schreibt, Einstein habe bewiesen, die Lichtgeschwindigkeit sei konstant. Besonders hinweisen möchte ich auf das Kapitel „Die vierdimensionale Welt“. Wertvoll sind auch die häufigen wörtlichen Anführungen der Autoritäten. Das S. 120 geschilderte „Duell“ Lenard-Einstein fand seine Wiederholung auf der Naturforscherversammlung in Nauheim. Bei Beginn war der Triumph Lenard's lauter als am Ende. — Eine Frage noch zu S. 16: Verhält sich ein lotrecht hochgeworfener Lederball in einem geschlossenen Abteil wirklich nicht anders als auf dem freien Güterwagen? „Ueber den die Luft dahinfegt, als bliese sie Sturm?“ Und wie verhält sich der Strohhut auf dem Kopfe in beiden Fällen? James Liesegang.

Patentbesprechungen

aus dem Gebiete der angewandten Kolloid-Chemie
(Die ersten Daten geben die Patentanmeldung, die eingeklammerten Daten die Patentschriftausgabe an.)

Verfahren zur Herstellung von Emulgierungen für die Papierleimung. Nr. 316345. Georg Muth, Nürnberg. 27. 6. 1916 (26. 11. 1919). — Das Verfahren dient zur Emulgierung von Kumaronharzen und ähnlichen Indenharzen mit Hilfe von Kolloiden, wie Albuminen, Kaseinen, Tier- und Pflanzenleimen, für Zwecke der Papierleimung. Tierleime und Pflanzenleime lassen sich direkt mit Kumaronharzen emulgieren, Kaseine müssen erst in wasserlösliche Form gebracht werden. Beispiel: Man verrührt 1 Teil Stärkemehl mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser zu dünner Milch und setzt bis zu 10 Teile Kumaronharz unter Verrühren hinzu. Die Masse wird bis zur Verkleisterung erhitzt, so daß Emulsion eintritt. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß man Kumaronharze mit wässrigen Lösungen pflanzlicher oder tierischer Leime oder ähnlichen Kolloiden direkt emulgiert oder diese Harze mit in wasserlösliche Form gebrachtem Kasein oder dgl. zur Emulsion bringt.

Notizen.

Im Einverständnis mit der Faraday-Society werden die Vorträge und Diskussionen der diesjährigen Tagung in einem der nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ ausführlich auch in deutscher Sprache erscheinen.

Zu der Notiz auf Seite 272 ist noch der Name H. Freundlich nachzutragen.

Die nächsten Hefte der Kolloid-Zeitschrift bzw. der Kolloidchemischen Beihefte werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

A. Kolloid-Zeitschrift:

- J. Reitsstötter: Die Goldzahl elektrolytfreier Eiweißfraktionen.
- H. Lüers u. M. Schneider: Zur Messung der Solvation (Quellung) in Kolloiden.
- Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie, I., LI.
- R. Lauffmann: Fortschritte in der Gerbereichemie und der Gerbereitechnik im Jahre 1919.
- R. Schwarz: Studien über das Gel der Kieselsäure.
- H. Bechhold, L. Dede und L. Reiner: Dreiphasige Emulsionen.
- A. Steigmann: Ueber ein neues photographisches Entsilberungsverfahren.
- Zur Kenntnis der chemischen und physikalischen Entwicklung.
- G. Wiegner, J. Magasanik und A. J. Virtanen: Ueber Adsorptionsverstärkung.
- R. Wintgen: Zur Ermittlung der Refraktion gelöster, besonders kolloider Stoffe.
- und K. Krüger: Ueber das Gleichgewicht Gelatine-Salzsäure.
- A. Gyemant: Elektroendosmose und Ionenadsorption.
- Wo. Pauli: Der allgemeine Bauplan der Kolloide.
- R. Auerbach: Ueber Koagulation und Dissolution.

B. Kolloidchemische Beihefte:

- P. Wolski: Ueber optisch leere Flüssigkeiten.
- M. Samec und A. Mayer: Studien über Pflanzenkolloide, X.
- K. Knoevenagel: Ueber die Natur der Quellungsvorgänge.

Schluß des XXVII. Bandes.

Titel und Inhaltsverzeichnis zum XXVII. Bande liegt diesem Hefte bei.

BAND XXVII

DEZEMBER 1920

HEFT 6

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für wissenschaftliche und technische Kolloidchemie

(früher „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“)

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker
herausgegeben von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

(Universität Leipzig)

Der Referatenteil unter der Redaktion von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

INHALTS-VERZEICHNIS:

Lüers, H., und M. Schneider (München), Zur Viskositäts-Konzentrationsfunktion polydisperser Systeme (mit 1 Abb.)	273
Doerr, R. (Basel), Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper	277
Neuschloß, S. M. (Budapest), Untersuchungen über antagonistische Wirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung (mit 6 Abb.)	292
Handovsky, H., und A. Weil (Halle), Die Quellung von Kolloidgemischen, I. (mit 2 Abb.)	306
Kirchhof, F. (Wimpassing, Oesterreich), Ueber die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf natürliche und künstliche Kautschukarten (vorläufige Mitteilung)	311
Knaffl-Lenz, E. (Wien), Ueber eine einfache Methode zur Herstellung von Ultrafiltern	315
Fonrobert, E. (Wiesbaden), Der Kautschuk im Jahre 1919 (Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1919)	316
Literatur-Uebersicht	326
Referate: Arbeiten technischen Inhalts	333
Bücherbesprechungen	335
Patentbesprechungen	336
Notizen	336

Verlag von THEODOR STEINKOPFF, Dresden und Leipzig

Ständige Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift:

Dr. N. H. Alcock, London
 Prof. Dr. J. Amann, Lausanne
 Prof. Dr. H. Ambronn, Jena
 Prof. Dr. K. Arndt, Charlottenburg
 Prof. Dr. H. Aron, Breslau
 Prof. Dr. A. Ascoli, Mailand
 Prof. Dr. M. Ascoli, Univ. Catania
 Priv.-Doz. Dr. W. Bachmann, Univ. Göttingen
 Prof. Dr. J. W. Mc Bain, Univ. Bristol
 Prof. Dr. C. Barus, Brown-Univ. Providence, Rhode Island U.S.A.
 Prof. Dr. W. M. Bayliss, Un. Coll. Lond.
 Prof. Dr. H. Bechhold, Inst. f. exp. Therapie Frankfurt a. M.
 Prof. Dr. C. Benedicks, Stockholm
 Doz. Dr. J. Billiter, Univ. Wien
 Prof. Dr. W. Biltz, Bergak. Clausthal
 Prof. Dr. F. Bottazzi, Univ. Neapel
 Prof. Dr. G. Bredig, Techn. Hochschule, Karlsruhe
 Dr. H. Brehm, Berlin
 Prof. Dr. G. Bruni, Univ. Padua
 Prof. Dr. B. H. Buxton, New York
 † Geheimr. Prof. Dr. O. Bütschli, Zoolog. Inst. Univ. Heidelberg
 Prof. Dr. M. Ch. Dhéré, Physiol. Inst. d. Univ. Freiburg (Schweiz)
 Dr. R. Dittmar, Graz
 Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, Wien, Miner. Institut der Universität
 Priv.-Doz. Dr. J. Donau, Hochsch. Graz
 Prof. Dr. F. G. Donnan, Un. London
 Prof. Dr. W. P. Dreaper, London
 Prof. Dr. G. Dreyer, Oxford
 Dr. J. Duclaux, Paris, Institut Pasteur
 Prof. Dr. A. D. Manskil, Landwirtschaft. Inst. Woronesch
 Prof. Dr. P. Ehrenberg, Göttingen
 Prof. Dr. F. Ehrenhaft, Wien
 Brauereibes. F. Emslander, Regensb.
 Prof. Dr. H. v. Euler, Univ. Stockholm
 Dr. E. Fickendey, Viktoria
 Prof. Dr. A. Findlay, University of Aberdeen, Chemistry Depart.
 Prof. Dr. M. H. Fischer, Cincinnati
 Priv.-Doz. Dr. A. Fodor, Halle, Physiol. Institut
 Dr. E. Fouard, Paris, Inst. Pasteur
 Prof. Dr. Walter Frel, Zürich, vet.-patholog. Institut der Universität
 Prof. Dr. H. Freundlich, Zehlendorf
 Prof. Dr. G. Galeotti, Univ. Neapel
 Dr. N. Gaidukov, Jena
 Prof. Dr. G. v. Georgievics, Prag

† Prof. Dr. Goppelsroeder, Basel
 Prof. Dr. A. Gutbier, Stuttgart
 Dr. R. Haller, Großenhain
 Dr. W. B. Hardy, Univ. Cambridge
 Wm. Harrison, Manchester
 E. Hatschek, London
 Prof. Dr. L. J. Henderson, Cambridge, Harvard-University (Mass.)
 Prof. Dr. V. Henri, Sorbonne Paris
 Prof. Dr. A. Herzog, Textilsch. Sorau
 Prof. Dr. O. Herzog, Hochsch. Prag
 Prof. Dr. D. Holde, Gr.-Lichterfelde
 Prof. Dr. R. Höber, Univ. Kiel
 Prof. K. Jnouve, Mediz. Fakultät der Univ. Kyoto, Japan
 Prof. Dr. G. van Iterson, Techn. Hochschule, Delft.
 J. H. Johnston, Hampton (Engl.)
 † Prof. Dr. E. Jordis, Univ. Erlangen
 Prof. Dr. M. Kimura, Univ. Kyoto
 Prof. Dr. V. Kohlschütter, Univ. Bern
 Prof. Dr. O. Kröhnke, Berlin-Wilm.
 Prof. Dr. H. R. Kruyt, Univ. Utrecht
 Prof. Dr. A. Lampa, Prag
 Prof. Dr. K. Landsteiner, Wien
 Prof. Dr. I. Leimdörfer, Budapest
 Prof. Dr. L. Lichtwitz, Altona
 Raph. E. Liesegang, Frankfurt a. M.
 Prof. Dr. R. S. Lillie, Mar. Biological Laboratory, Woods Hole, Mass.
 Prof. Dr. J. Loeb, New York
 Prof. Dr. S. Loewe, Dorpat
 Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden
 Priv.-Doz. Dr. H. Lüers, Wiss. Lab. f. Brauerei, München
 Dr. L. Lüpke-Cramer, München
 Prof. Dr. G. Malfitano, Paris, Inst. Past.
 Prof. Dr. G. Mann, Tulane Un. U.S.A.
 Prof. Dr. B. M. Margosches, Brünn
 Prof. Dr. A. P. Mathews, Univ. Cincinnati
 Dr. André Mayer, Paris, Coll. France
 Prof. Dr. W. Mecklenburg, Charlottenburg
 Prof. Dr. L. Michaelis, Berlin
 Dr. A. Müller, Fürstenwalde, Spree
 Prof. Dr. E. Müller, Dresden
 Prof. Dr. C. Neuberg, Univ. Berlin
 Pr.-Doz. Dr. Sv. Odén, Upsala
 Prof. Dr. W. Osborne, Univ. Melbourne, Vikt. Australien
 Geheimrat Prof. Dr. C. Paal, Univ. Leipzig, Inst. f. angew. Chemie
 Prof. Dr. N. Pappada, Univ. Cremona
 Prof. Dr. E. Paternò, Univ. Rom

Prof. Dr. W. Pauli, Wien
 Priv.-Doz. Dr. P. Pawlow, Univ. Odessa
 Prof. Dr. L. Pelet-Jollivet, Lab. de Chim. Industr. Univ. Lausanne
 Prof. Dr. J. Perrin, Paris, Sorbonne
 Dr. O. Porges, Wien
 Prof. Dr. H. R. Procter, Univ. Leeds
 Prof. Dr. G. Quincke, Un. Heidelberg
 Prof. Dr. E. Ramann, Un. München
 Prof. Dr. W. Ramsden, Oxford
 Prof. Dr. L. Rhumbler, München
 Prof. Dr. T. B. Robertson, Toronto, Can.
 † Prof. Dr. P. Rohland, Stuttgart
 Prof. Dr. W. Ruhland, Univ. Halle
 Prof. Dr. A. Sabanejeff, Un. Moskau
 Prof. Dr. M. Sameš, Univ. Laibach
 Priv.-Doz. Dr. A. Scala, Univ. Rom
 Prof. Dr. O. Scarpa, Polyt. Neapel
 Prof. Dr. H. Schade, Univ. Kiel
 Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Eberswalde
 Franz Sekera, Technische Hochschule, Wien
 Prof. Dr. H. Sidentopf, Jena
 † Prof. Dr. M. v. Smoluchowski, Univ. Krakau
 Dr. D. Spence, Vize-Präsident der The Norwalk Tire and Rubber Co., Norwalk U.S.A.
 Prof. Dr. K. Spiro, Liestal
 Dr. W. Ssadirow, St. Petersburg
 Staatl. Kautschukprüfungsamt u. Beratungsstelle f. Kautschukhandel u. -Industrie, Delft. (Dir. Dr. A. van Rossem.)
 Prof. Dr. E. Stiasny, Liverpool
 Prof. Dr. The Svedberg, Univ. Upsala
 Prof. Dr. F. Tangl, Budapest
 Prof. Dr. R. Tolman, Berkeley
 Pr.-Doz. Dr. A. Titoff, Moskau
 Priv.-Doz. Dr. C. Thoma, Gießen
 Prof. Dr. L. Vanino, München
 Prof. Dr. E. Wedekind, Hann. Münden
 Prof. Dr. P. P. von Weimarn, Berginstitut, Jekaterinburg
 Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann, Physik. Inst. d. Univ. Erlangen
 Prof. Dr. G. Wiegner, Zürich
 Prof. Dr. H. Wislicenus, Tharandt
 Prof. Dr. L. Wöhler, Karlsruhe
 Dr. H. W. Woudstra, Helder (Holl.)
 Pr.-Doz. Dr. P. S. Zacharias, Athen
 Prof. Dr. L. Zoja, Univ. Parma
 Prof. Dr. R. Zsigmondy, Göttingen

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich; 6 Hefte (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- u. Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes M. 40.—**

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. sind direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz, Residenzstr. 12 B,**

alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. an den Redakteur Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig, Brandvorwerkstraße 77, zu richten.**

Autoren von Originalarbeiten

erhalten 50 Separata in besonderem Umschlag kostenlos. Weitere Exemplare muss ich mir infolge der grossen Papierknappheit vorbehalten, auf einfacherem Papier zu liefern. Die Berechnung kann infolge der immer mehr steigenden Preise für Druck und Papier nur von Fall zu Fall erfolgen, sobald ein Autor mehr als die ihm kostenlos zustehenden 50 Exemplare zu erhalten wünscht.

Dresden-Blasewitz.

THEODOR STEINKOPFF.

Kollodium-Wolle

für sämtliche technischen Zwecke:

Zaponlacke || Kunstleder || Filme
Tauchfluid || Photographie || Klebstoffe

liefert die älteste Fabrik der Branche

Wolff & Co., Walsrode

Vertreter und fachmännischer Berater:

Dipl.-Ing. R. LÖBEL, Charlottenburg

Witzlebenstraße 13



Franz Hugershoff, Leipzig

Karolinenstr. 13.

Fabrikation und Vertrieb chemischer Apparate und Geräte für wissenschaftliche und industrielle Laboratorien.

Mechanische Werkstätten, Glasbläserei, Klempnerei, Tischlerei.

Neuheit: Dialysator nach Besche D. G. R. M.

Unentbehrliches Instrument für jeden Kolloidchemiker.

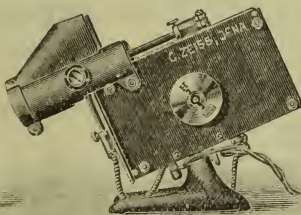
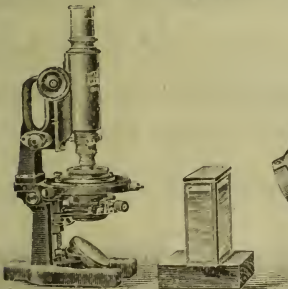
ZEISS DUNKELFELD- BELEUCHTUNG

PARABOLOID- KONDENSOR für Untersuchung u. Moment-
: photographie :
: leb. Bakterien :

PLANKTON- für
KONDENSOR großes
Sehfeld

KARDIOID- für ultramikroskop.
KONDENSOR Untersuchung kollo-
: idaler Lösungen :
(Strahlengang untenstehend!)

Prospekt Mu 51
kostenfrei

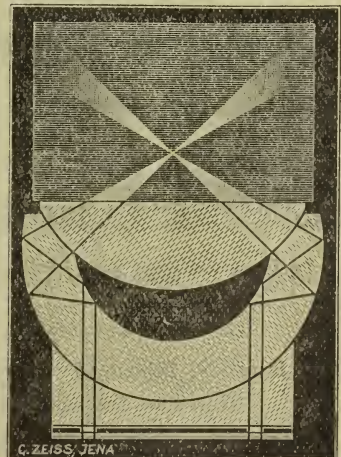


Kardiod- Ultramikroskop, lichtstärkste Einrichtung

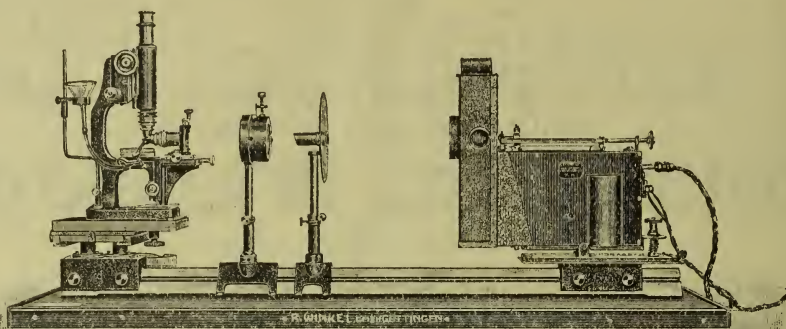
Berlin
Hamburg



Wien
Buenos Aires



R. Winkel G. m. b. H., Optische u. mechan. Werkstatt, Göttingen



Immersions-Ultra-Mikroskop

nach **Prof. Zsigmondy**

zur ultramikroskopischen Untersuchung von kolloidalen Lösungen

————— Sonderangebot und Druckschriften auf Anfrage unberechnet und kostenfrei —————

Mikroskope für alle wissenschaftlichen Zwecke

Ströhlein & Co.

G. m. b. H.

Düsseldorf 39

Adersstr. 93—91

Fabrik und Lager

chemischer Apparate

Chemikalien-Grosshandlung

Einrichtung und Ergänzung

kompletter Laboratorien

für

Industrie und Wissenschaft

Eigene Werkstätten

Glasbläserei — Schleiferei — Techn. Büro

Schnellste Bedienung!

Angebote und Auskünfte kostenlos

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Die physikalische Chemie in der inneren Medizin

Die Anwendung und die Bedeutung
der physiko-chemischen Forschung
in der Pathologie und Therapie

für Studierende und Aerzte

Von

Prof. Dr. H. SCHADE

Vorsteher der physiko-chemischen Abteilung
der medizinischen Universitätsklinik in Kiel

Groß-Oktavformat

36 Bogen mit 107 Abbildungen im Text

Preis M. 60.—, geb. M. 68.—



Leipziger Glasinstrumenten-Fabrik Robert Goetze

Leipzig, Nürnberger Straße 56

Glastechnisch-mechanische Werkstätten

Anfertigung und Ausarbeitung neuer Apparate nach Angaben und Skizzen

Spezialität: Physiko-chemische und kolloidchemische Apparate und Geräte

Man verlange Liste CD 3

Zweigniederlassung in Halle a. d. Saale, Bergstraße 6

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

In Kürze erscheinen:

Probleme und Aufgaben der Nahrungsmittelchemie

Von

Dr. E. EICHWALD

Großoktav-Format, ca. 7 Bogen stark

Preis etwa M. 12.—

Diese aus der Tätigkeit im Abderhalden'schen Institut für Physiologie entstandene Arbeit zeigt neue Wege auf dem so komplizierten Gebiet der Nahrungsmittelchemie. Dieselbe hat sich bisher mehr mit Untersuchungen und Feststellungen von Verfälschungen, weniger aber mit der eigentlichen Forschung beschäftigt. Der alten Annahme, daß der Organismus nur einer bestimmten Menge Eiweiß, Fett und Kohlehydrate bedürfe, wird entgegengetreten und neue Wege und Aussichten werden gewiesen, auch auf dem Gebiet der synthetischen Lebensmittel.

Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner

Von

Dr. HANS HANDOVSKY

Umfang ca. 10 Bogen Groß-Oktav-Format

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Die Schwimmaufbereitung der Erze

Von

Dr. PAUL VAGELER

Großoktav-Format, ca. 100 Seiten

Preis etwa M. 10.—

Diese für unsere Metallindustrie und unsere gesamte Volkswirtschaft außerordentlich wichtige Schrift beschäftigt sich mit den neuen Verfahren der Erzaufbereitung im Schwimmverfahren oder der sog. Flotation. Diese Verfahren wurden bereits in England und vor allen Dingen in Amerika während der letzten Jahre sehr viel verwendet und mit alldem besten Erfolg; denn die Erzaufbereitung gestaltet sich dadurch wesentlich ergiebiger, als das mit der alten mechanischen Aufbereitung möglich war. In diesen Ländern werden bereits weit über 60 Millionen Tonnen Erze durch Schwimmverfahren aufbereitet. Gerade für unsere deutsche Wirtschaft sind diese neuen Verfahren von unermeßlichem Werte, nachdem 80 Proz. unserer eigenen Erzlagerrstätten durch den Friedensvertrag für uns verloren sind. Mit den Schwimmverfahren in der Aufbereitung können nicht nur Millionen Tonnen von Erzen mehr gewonnen werden als mit der alten Technik, sondern es bieten sich Möglichkeiten durch die nochmalige Verarbeitung der seit Jahrzehnten aufgespeicherten Bergwerkshalden von ungeahnter Größe für unser Wirtschaftsleben. Die Schrift Dr. Vageler's ist bei aller Wissenschaftlichkeit so allgemein verständlich geschrieben, daß sie von jedem Gebildeten, Industriellen, Metallurgen und Ingenieur mit Vorteil benutzt werden kann, und bietet bei aller Kürze einen so eingehenden Ueberblick über den Gegenstand, daß sie auch dem der Frage noch fernstehenden Interessenten ein schnelles Einarbeiten ermöglicht.

Bei Bestellungen beziehe
man sich
auf die **Kolloid-Zeitschrift**

De Haën's Membranfilter

nach Zsigmondy-
Bachmann

Für Filtrationen jeder Art, Ultrafiltrationen und
Entfernung von Bakterien bei grösster Schnelligkeit,
hervorragender Festigkeit, wiederholter Brauchbarkeit.

E. de Haën, Chemische Fabrik „List“
G. m. b. H., in Seelze bei Hannover.



**Celluloid
Späne-Abfälle**
Alfred
Alexander
Berlin NO. 55.
Prenzlauer-Allee 100

Alte Bände der Kolloid-Zeitschrift

insbesondere die der Kriegsjahre, kauft
Verlag Theodor Steinkopff, Dresden - Blasewitz

MÖLLER'S

Atlas-Mühle
der beste Pulverisator
für härtestes Mahlgut zu
unfehlbar feinem Pulver
K. & Th. Möller
G. m. b. H.
Brackwede/Westf.

MÖLLER'S

Rapid-Filterpresse
zum Auslaugen u. Entwässern
schlammiger Substanzen
K. & Th. Möller G. m. b. H. Brackwede/Westf.

FILTRIR PAPIER

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit lie-
fern wir auf Grund 30-jähriger Erfahrung unsere
Filtrirpapier-Sonderheiten
für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie.
Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kul-
turen eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.
Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)



**Otto E.
Kobe
Marburg**
(Bez. Cassel)

Spezialfabrik für
Laboratoriums-Bedarf

liefert alle **Geräte**
schnell, preiswert u. gut!

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 111040264